

日 本 大 学
工 学 研 究 所 彙 報

第21号

目 次

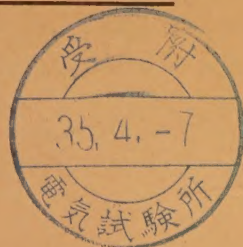
	頁
乳化重合に関する研究 (第2報)	
メチルメタアクリル酸とアクリルアミドのグラフト重合	池村 紘・池田幸治 1
塩化白金酸メッキ浴中の各種添加物の影響	安房信輝・山本洋一 9
電極表面積が白金電着に与える影響	安房信輝・山本洋一 14
ラネーニッケル触媒によるシクロペンタジエンの水素化について	板 橋 国 夫 19
酸化セルロースに関する研究 (第1報)	
過酸化窒素酸化による酸化セルロース	宮 森 宏 23
ポリオキシ化合物の金属化合物について (第2報)	
紫外線吸収スペクトルについて	玉 置 彌 栄 29

U. of ILL. LIBRARY

AUG 7 1972

CHICAGO CIRCLE

昭和 35 年 2 月



JOURNAL OF THE RESEARCH INSTITUTE OF TECHNOLOGY,
NIHON UNIVERSITY

No. 21 February, 1960

CONTENTS

	Page
Study on Emulsion Polymerization (2) <i>By Tadashi IKEMURA and Kooji IKEDA</i> ..	1
Effects of Various Kinds of Additives in Chloroplatinic Acid Plating Bath..... <i>By Nobuteru AWA and Yōichi YAMAMOTO</i> ..	9
Effect of Electrode Surface Area on Platinum Platings <i>By Nobuteru AWA and Yōichi YAMAMOTO</i> ..	14
Hydrogenation of Cyclopentadiene with Raney Nickel Catalyst <i>By Kunio ITABASHI</i> ..	19
Study on Oxidized Cellulose (Rept. No. 1) <i>By Hiroshi MIYAMORI</i> ..	23
Research on Compounds of Metals and Poly Oxy Organic Compounds (2). On the Ultra-Violet Adsorption Spectrum..... <i>By Yasaka TAMAKI</i> ..	29

These publications are issued at irregular intervals. The authors alone are responsible for the contents of these reports.

乳化重合に関する研究 (第2報)

メチルメタアクリル酸とアクリルアミド のグラフト重合

(1959 年 5 月 12 日受理)

池 村 糺*・池田 幸治*

Study on Emulsion Polymerization (2)

By Tadashi IKEMURA and Kooji IKEDA

Carrying out Graft co-polymerization of P.M.M.A. and A.A. under the condition of relatively high concentration of reaction system by varying successively the concentration, time, quantity of catalyzer and temperature, the author obtained 8/2 of P.M.M.A./A.A., 20% of concentration of reaction system, 3% of A.P.S. catalyzer, 10 hours of reaction time, 60°C of reaction temperature and 3.21% of combined quantity, as optimum results.

Measurement of the osmotic pressure and viscosity of separated and unseparated samples of P.M.M.A. and P.M.M.A. + A.A. obtained by single polymerization and Graft polymerization gave practically consistent results, i.e. μ values from separated samples are 0.496~0.498 and 0.494~0.497 in each case. Average molecular weights of unseparated samples are 637000 and 661000, and when compared to 3.21% of N content mentioned above, the molecular weight is presumed to increase by 21,000~23,000 by Graft reaction of P.M.M.A. and A.A. Huggin's constant K' is 0.30~0.33 and by putting together the result of absorption spectrum of infra-red ray, about 300 of A.A. are assumed to link to the ends of the molecules rather than to the stem.

Further, the emulsion polymer produced is very stable for the addition of electrolytes and proved difficult to coagulate by the addition of the same quantity of saturated CaCl_2 solution.

1. 緒 言

われわれは先に第1報においてメチルメタアクリル酸の乳化重合に関する研究を行ない¹⁾, 可及的に少量の乳化剤を使用し高濃度で安定なエマルジョン重合体を得たことについて述べたが, これら一連の乳化重合体は乳化剤の力をかりて水中に分散させているために電解質の添加とか機械的エマルジョン破壊作用に対してはあまり安定ではない。このためこのようにして得られた乳化重合体を繊維の処理剤, 塗料のバインダー-接着剤等に使用した場合, 顔料の添加および機械的な加工処理に際して凝結を生ずる危険性がある。このような処理に際しても安定なエマルジョンを得るためにはメチルメタアクリル酸に少量の親水性のモノマーあるいはイオン解離性のモノ

マーを共重合することにより極めて安定なエマルジョンが得られているが²⁾, やはり乳化剤の力を借りているために全く安定とはいえない。一般に親油性のモノマーよりなる重合物を幹として親水性のモノマーからなる重合物をグラフト(接木)した場合, その構造より見て分子自体が界面活性剤としての挙動を示すために全く安定なエマルジョン重合体は得られる³⁾。われわれはこの点に特に着目して親油性の重合体として前回に引き続きポリメチルメタアクリレート(P.M.M.A.)を選び親水性のモノマーとしてはアクリルアミド(A.A.)を使用し, 前者の存在下で過硫酸アンモン(A.P.S.)を触媒として使用して後者の乳化重合を行ない, P.M.A.とA.P.S.のラジカルとの連鎖移動反応によりP.M.M.A.の幹のところどころにラジカルを作り, これが共存するA.A.

* 理工学部工業化学教室

を重合し分枝を生ずる、いわゆるグラフト共重合反応を行なって果して分岐が生ずるか否かについて検討した結果を報告する。

グラフト重合に関する研究については Alfrey Bohrer & Mark⁴⁾, Smets & Claeson⁵⁾, R. T. Hayes⁶⁾, 井本氏⁷⁾, 小田氏⁸⁾, 箕浦, 森氏⁹⁾, 八浜, 住友氏¹⁰⁾等の研究および綜説が発表されている。

さて連鎖移動によるグラフト共重合反応を要約すれば、(1) 活性基と重合体との連鎖移動と、(2) 生じた重合体残基が単量体の重合を開始せしめる二段階よりなるのでこの点を考慮して分枝性の高い高分子物質を合成するには、(1) 反応系の濃度を高めること、(2) 反応温度を高くすること、(3) 触媒の量を多くすること、(4) 反応時間を長くすることの4点が主要な因子と考えられるのでこれら因子の影響を検討し、連鎖移動によるグラフト重合を行なって生成 polymer の精製を行ない、その窒素量をケルダール法により測定し P.M.M.A. にグラフトした P.A.A. の量として求めて最適反応条件を決定し、さらにこの条件下で得られた polymer が真のグラフト物であるかを知るために P.M.M.A. および P.M.M.A. + A.A. の重合体のおおのにつきアセトン—水系による分別沈澱を行なって各画分におけ浸透圧法により数平均分子量を求めて溶剤と溶質との相互作用係数 μ の値の比較から分岐の有無を検討するとともに P.M.M.A. および P.M.M.A. + A.A. の未分別試料の数平均分子量も測定し、試料 P.M.M.A. + A.A. の窒素含有量の測定から求めた結合アクリルアミド (A.A.) による分子量の増加を比較した。さらに P.M.M.A., P.M.M.A. と A.A. とのグラフト重合体の2つの赤外線吸収スペクトルの測定を行なって解析した結果について報告する。

2. 実験方法

1) グラフト重合方法

幹ポリマーの P.M.M.A. は乳化剤としてエマル 0 (花王石鹼社製ラウリルアルコール硫酸エステル純度 100%) を精製 M.M.A. に対し 3%, 触媒として過硫酸アンモンの 1% を使用し樹脂分 30% 濃度で前報において述べた方法で重合したものを使用する。

枝に使用した A.A.¹¹⁾ は A.C.C. 社製のものをベンゼンより再結し使用した。

グラフト重合は P.M.M.A. 16 g と A.A. 4 g を所定量の A.P.S. の混合エマルジョンを気密栓付重合びん (容量 180cc 中に入れて残留空気を窒素置換し所定の温度および時間で振幅 4 cm, 振盪回数 150 回/分の振盪重

合装置により重合を行なった。

2) 重合体の精製および分析

生成重合体は飽和塩化カルシウム水溶液で凝結後温水で塩素イオンの未反応の A.A. および P.A.A. と P.M.M.A. の使用した乳化剤の完全なる除去を行なった後アブデルハイデンを使用し乾燥温度 98°C 真空度 70 mmHg で恒量に達するまで乾燥した試料につき Kjeldahl 分析を行ない、次式により P.A.A. % を求めた。

$$P.A.A. = \frac{N \times 507}{S}$$

N: 窒素量

S: 試料量

3) 浸透圧測定および μ 値の決定

乾燥試料を 1%, アセトン溶液として水を沈澱剤として分別沈澱を行ない 7 画分した。各画分につき Zimm-Myerson 型オスモナータ (脱硝コロジオン膜使用) を使用し $25 \pm 0.005^\circ\text{C}$ にて動圧法により浸透圧 π/C を測定し、 π/C を C にて目盛り $C \rightarrow 0$ に外挿し、 $M_2 = RT \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\pi}{C}$ より分子量を求めた。

μ 値は次式により算出した。

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M^2} + \frac{RT}{v_1 d_2} \left(\frac{1}{2} - \mu \right) C + \frac{RT}{3v_1 d_2^3} \cdot C^2$$

ただし、 π : 浸透圧 (g/cm^2), C : 濃度 (g/cc), R : ガス恒数 $8.4834 \text{ cm} \cdot \text{g/K}^\circ$, T : 絶対温度 ($273 + 25^\circ\text{C}$), M_2 : 分子量, v_1 : 溶媒 (アセトン) のモル容積 (71.4 cc), d_2 : 溶質の密度 (ただしグラフト重合体の密度は P.M.M.A. の密度と同一と仮定し 1.18 として計算)

4) 赤外線吸収スペクトル測定法

日立製 D 型分光器を使用試料として次のものを測定した。

① メタアクリル酸メチルとアクリルアミドとのグラフト共重合体

② P.M.M.A.

3. 実験結果および考察

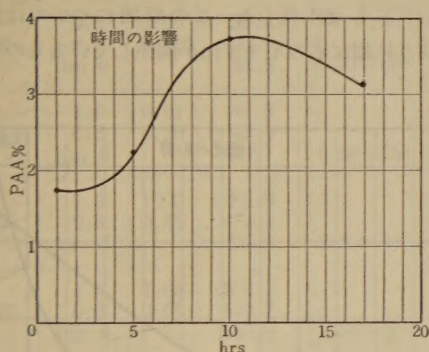
1) 反応系の濃度の影響

第 1 表より明らかなようにポリマー濃度 30% の場合は P.M.M.A. と A.A. の比が 9/1 および 8/2 で、いずれも触媒 1~3% で gel を形成したが 20% の場合においては 8/2 の場合でも gel 化せずに安定な乳化分散体が得られた。

以下本実験においてはポリマー濃度 20% P.M.M.A./A.A. 8/2 を採用し実験を施行した。

第 1 表

No.	Graft polymer %	P.M.M./A.A.	Cat %	Temp °C	Time hr	pH		N %	備 考
						始 め	終 り		
1	30	8/2	1.5	60	5	7.8	5.8	1.66	半ゲル化
2	"	"	"	"	"	8.0	6.0	1.95	"
3	"	"	"	"	"	8.4	5.8	1.69	"
4	"	9/1	1	"	1	8.6	"	2.78	ゲル化
5	"	"	"	"	2.5	"	7.6	3.00	"
6	"	"	"	"	"	8.4	7.0	2.74	"
7	"	"	3	"	1	8.2	4.0	1.86	"
8	"	"	"	"	1.5	8.0	7.2	1.68	"
9	"	"	"	"	2.5	7.8	6.8	1.55	"
10	20	8/2	1	"	5	8.6	4.6	2.83	ゲル化せず
11	"	"	3	"	"	8.4	2.0	2.25	"



第1図 時間の影響

重合条件

P.M.M.A./A.A. 8/2

ポリマー濃度 20%

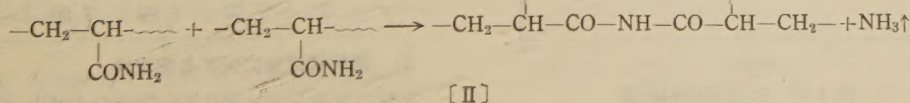
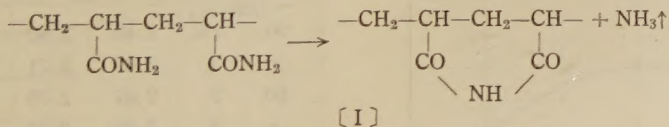
触媒 1%

温度 60°C

2) 時間の影響

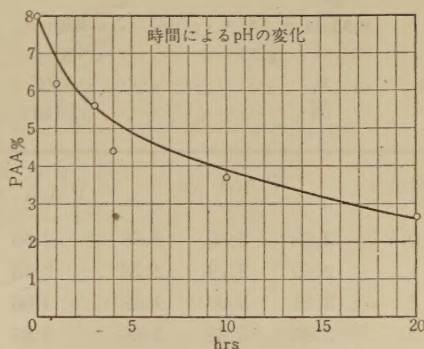
第1図および第2図に示すように時間の増加とともに P.A.A. は増加を示すが 10 時間以後は減少している。また pH は時間とともに減少し 20 時間後では 2.6 なる極めて低い値を示した。

一般に水に可溶性の P.A.A. は酸の存在下に 65°C 以上で処理するとアンモニア (NH₃) を発生しながら次式



第 2 表

時 間	P.A.A. %	P.A.A. %	P.A.A. %	平 均 P.A.A. %
1	1.75	1.68	1.82	1.75
3	1.78	1.84	1.72	1.78
5	2.35	2.28	2.11	2.25
10	3.63	3.76	3.94	3.78
20	2.69	2.73	2.79	2.74



第2図 時間による pH の変化

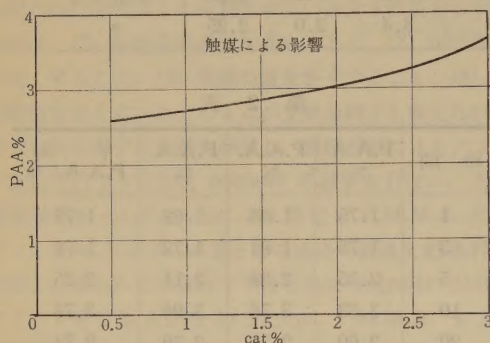
に示すような分子内および分子間イミド結合を生じイミドの含有量が大きくなると水溶性が低下する。

P.A.A. % が 20 時間で減少しているのはおそらくは P.A.A. のアミド基が NH_3 を発生してイミド結合を生じたためと考えられる。

3) 触媒量の影響

第3図より明かなように触媒量3%でP.A.A.%の最高値を示した。触媒量の増加の影響を見るため、さらに4%, 5%についても実験を行なった結果、第4図に見られるように曲線にピークが現われた。

触媒濃度の増加がグラフト能率を高め、ある濃度でピークを示し、以下減少するという第3図のような関係は

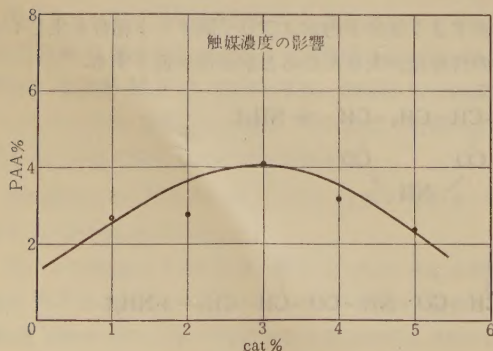


第3図 触媒による影響

重合条件

P.M.M.A./A.A. 8/2
 ポリマー濃度 20%
 温度 60°C
 時間 20 hrs

触媒量%	P.A.A. %			平均 P.A.A. %
0.5	2.62	2.60	2.58	2.60
1	2.69	2.78	2.73	2.73
2	3.21	3.09	2.88	3.06
3	3.65	3.63	3.66	3.65

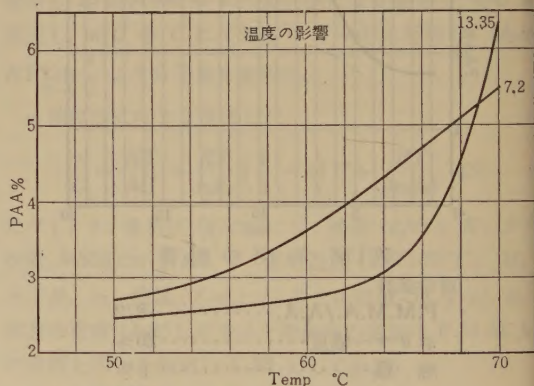


第4図 触媒濃度の影響

R.T. Hayes¹²⁾ の研究によっても確認されたもので、この増加は触媒の遊離ラジカルによるポリマーへの連鎖移動反応が主として行なわれ触媒ラジカルによる A.A. への単独重合開始の確率が小さくなることを示している。また曲線にピークが現われ、以後降下するのは、生成 radical どちらの脱活性化やグラフト重合の競争反応である A.A. 単独重合反応の速度に関係があるものと思われる。

4) 温度の影響

グラフト重合反応の温度を触媒量2%, および3%で50°C, 60°C, および70°Cと変えて実験した結果、50°C および60°Cでは温度の増加とともにP.A.A.%も増加して安定なるエマルジョン重合体を得られたが、70°Cではいずれも gel 化した。この原因については先に述べたように副反応のイミド化が関係しているものと思われる。



第5図 温度の影響

重合条件

P.M.M.A./A.A. 8/2
 ポリマー濃度 20%
 触媒量 2.3%
 時間 20 hrs

第3表

温度 (cat %)	P.A.A. %			平均 P.A.A. %
50 2%	2.40	2.50	2.56	2.49
" 3	2.65	2.71	2.75	2.70
60 2	2.67	2.75	2.79	2.74
" 3	3.66	3.64	3.64	3.65
70 2	13.62	13.34	13.09	13.35
" 3	7.52	6.89	7.20	7.20

5) 電解質添加に対する安定性

生成エマルジョン重合体に飽和の CaCl_2 溶液を等量

添加しても極めて凝結しにくいことが観察された。

以上の実験結果より最適反応条件は P.M.M.A./A.A.,
1/2, 反応系濃度 20%, 触媒 A.P.S. 3%, 反応時間 10
時間, 温度 60°C であった。

次に, この条件で得られた重合物の分岐性を検討し
た。

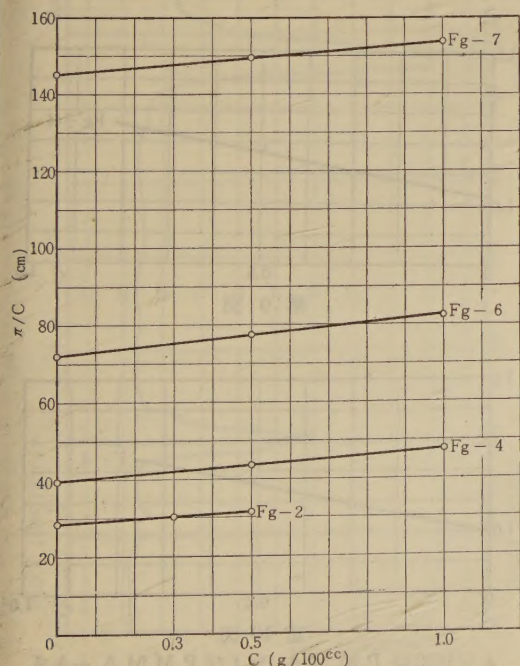
(1) 滲透圧測定結果

1) 分別試料

第4表および第6図は分別試料についての P.M.M.A.

第4表 P.M.M.A. 分別物の溶液の滲透圧
(測定温度 25°C)

Fraction	C (g/100cc)	滲透圧 h (cm)	$\frac{\pi}{C}$ ($\pi=h\rho$)	分子量 \bar{M}_n	μ
F-2	0.5	0.20	31.4	8.99×10^5	0.498
	0.3	0.115	30.1		0.498
	lim 0		28.2		
F-4	1.0	0.61	47.9	6.50×10^5	0.497
	0.5	0.29	43.5		0.498
	lim 0		39.7		
F-6	1.0	1.05	82.5	3.52×10^5	0.498
	0.5	0.41	77.2		0.497
	lim 0		72.0		
F-7	1.0	1.95	153.8	1.75×10^5	0.497
	0.5	0.95	149.7		0.496
	lim 0		145.0		



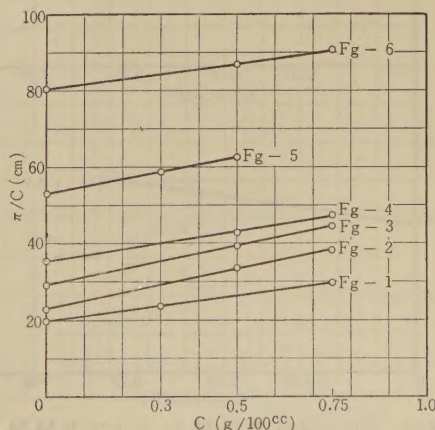
第6図 分別試料 P.M.M.A. の滲透圧測定結果
(溶媒: アセトン, 25±0.005°C)

および P.M.M.A.+A.A. の滲透圧よりの数平均分子量
および μ 値の測定結果である。

ここにおいて μ 値は線状, 分岐状, 横結合状などの
高分子の構造に由来するエントロピー的な寄与と, 溶媒
の凝集エネルギー密度などに由来する熱的な寄与のかね
合いによって定められるから屈曲しやすい不規則に連絡
した分子の場合には μ 値は小となり, 分岐の生成によ
って回転などの運動が妨げられると, エントロピーの寄
与は小さくなるため μ 値は大となるので μ 値の大小に
よって分子の分岐の有無を推測することができる。

第5表 P.M.M.A.+A.A. 分別物の溶液の滲透圧
(測定温度 25°C±0.005°C)

Fraction	C (g/100cc)	滲透圧 h (cm)	$\frac{\pi}{C}$ ($\pi=h\rho$)	分子量 \bar{M}_n	μ
Fg-1	0.75	0.31	29.4	12.7×10^5	0.497
	0.30	0.09	23.7		0.495
	lim 0		20.0		
Fg-2	0.75	0.39	38.0	9.95×10^5	0.495
	0.50	0.215	33.8		0.495
	lim 0		22.5		
Fg-3	0.75	0.425	44.5	8.75×10^5	0.494
	0.50	0.25	39.2		0.494
	lim 0		29.0		
Fg-4	0.75	0.45	47.3	7.22×10^5	0.495
	0.50	0.27	42.5		0.495
	lim 0		35.2		
Fg-5	0.50	0.40	62.9	4.78×10^5	0.494
	0.30	0.225	58.9		0.494
	lim 0		53.0		
Fg-6	0.75	0.865	90.8	3.15×10^5	0.496
	0.50	0.55	86.4		0.496
	lim 0		80.5		



第7図 分別試料 P.M.M.A.+A.A. の滲透圧測
定結果 (溶媒: アセトン, 25±0.005°C)

実験結果によれば μ 値は P.M.M.A. 0.496~0.498, P.M.M.A.+A.A. 0.494~0.497 といずれもほぼ相等しく、かつ後者については各画分ともその値がほぼ一致を見たので分岐性はほとんどないに思われる。

2) 未分別試料

第 4, 5 表および第 6, 7 図は P.M.M.A. および P.M.M.A.+A.A. の未分別試料についての数平均分子量, N含有量, 極限粘度および Huggin の恒数 K' の測定結果を示す。P.M.M.A. 637,000, P.M.M.A.+A.A. 661,000 となりグラフトした場合 23,000 の分子量の増加が見られた。この増加は試料 P.M.M.A.+A.A. の N 含有量 3.21% から求めた A.A. の結合量 21,000 と大略相等しい。

また両者とも分子の分岐性に関する Huggin の恒

数 K' は 0.30~0.33 であった。

2) 赤外線吸収スペクトル測定結果

赤外線吸収スペクトル測定の結果より P.M.M.A. の末端が重合停止の際に disproportionation により二重結合を生じ、ここから A.A. の分枝が生じていることが推察された。

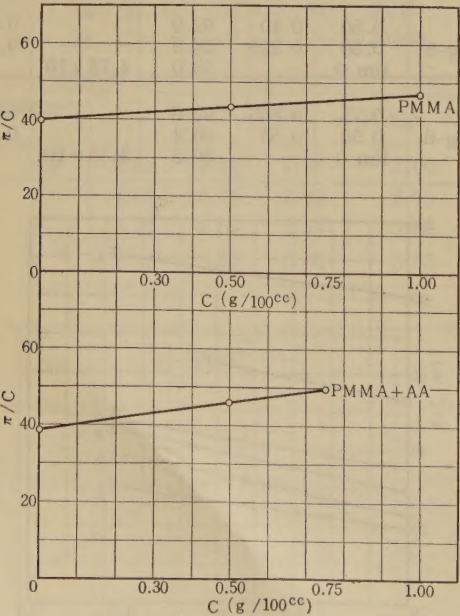
G.V. Schulz^{13),14)} 等 P.M.M.A. の存在下における M.M.A. およびスチレンのグラフト重合を行ない、ポリマーの連鎖移動恒数 CP を求め P.M.M.A. の製造条件には関係しないが重合度 P に依存するとし連鎖移動作用を末端基 (Endgruppe) と中間基 (Mittelgruppe) に分けて

$$Cp = C_{Mitle} + C_{Ende}/\bar{P}_2$$

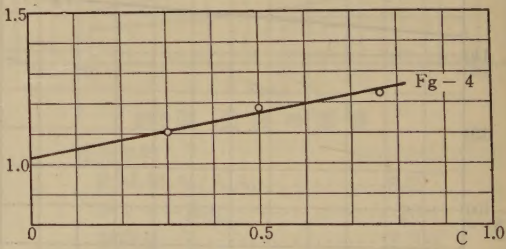
とし第 7 表に示す P.M.M.A. の連鎖移動恒数およびそ

第 6 表 未分別試料 P.M.M.A. および P.M.M.A.+A.A. の透過圧, 窒素含有量, 溶液粘度測定結果

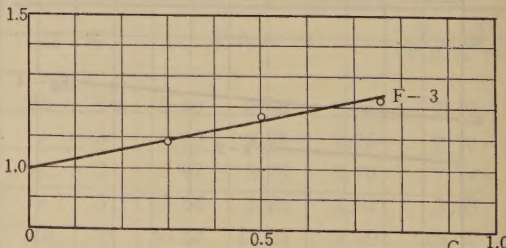
試料	C(g/100cc)	透過圧 h (cm)	$\pi/C(\pi=h\rho)$	分子量 \bar{M}_n	N含有%	C(g/100cc)	η sp/C	$[\eta]$	Huggins の K'
P.M.M.A.	1.0	0.58	46.6	6.37×10^5	—	0.30	1.082	0.992	0.30
	0.5	0.27	43.2			0.50	1.153		0.33
	lim 0		38.9			0.75	1.220		0.31
P.M.M.A. +A.A.	0.75	0.48	49.8	6.60×10^5	3.21	0.30	1.115	1.02	0.30
	0.50	0.29	46.0			0.50	1.180		0.31
			38.3			0.75	1.250		0.30



第 8 図 未分別試料 P.M.M.A. および P.M.M.A.+A.A. の透過圧, 窒素含有量, 溶液粘度測定結果

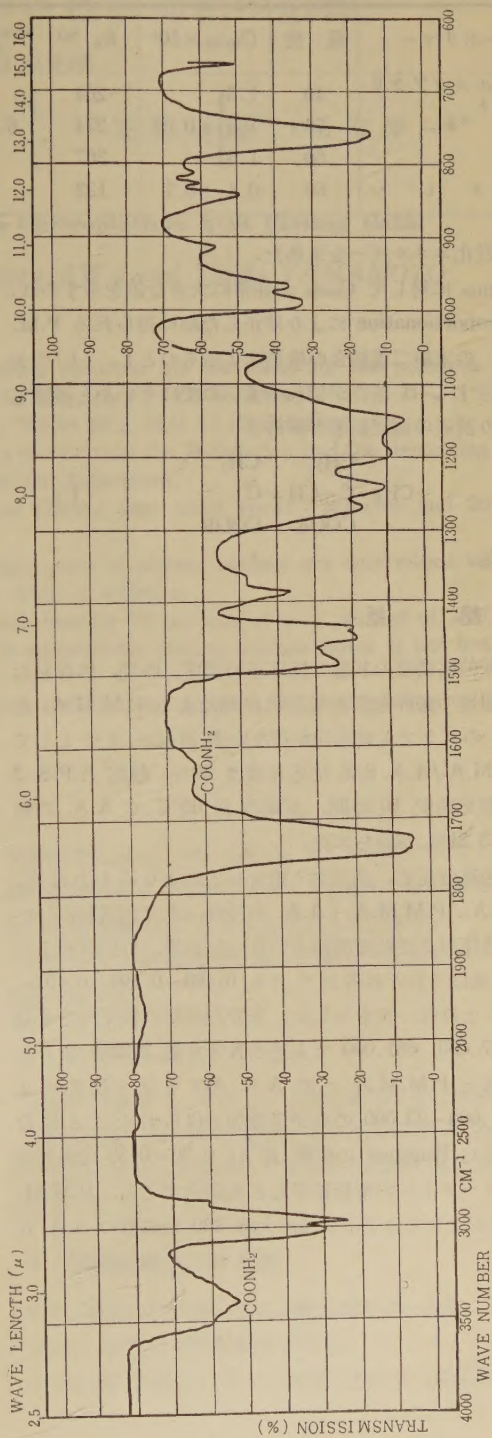
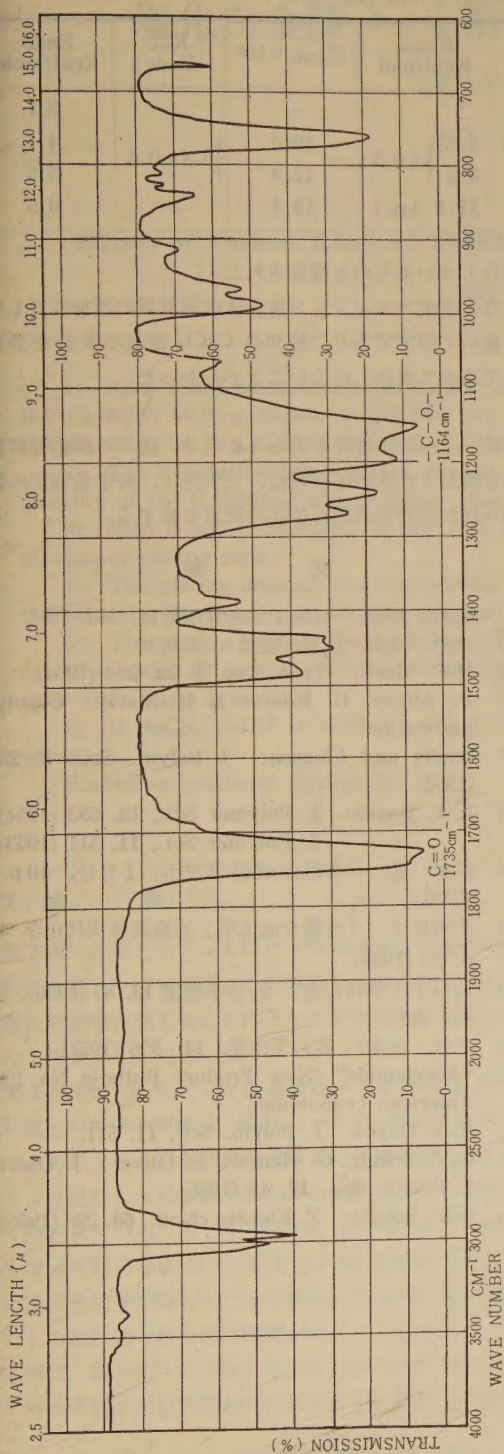


第 9 図



第 10 図

未分別試料 P.M.M.A. および P.M.M.A.+A.A. の粘度測定結果 (溶媒: アセトン, 25±0.05°C)

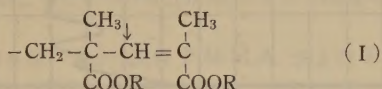


第7表 P.M.M.A. の連鎖移動恒数およびその活性化エネルギー

β -ポリマー	温度	$C_{Mitte} \times 10^4$	k_p ²⁸⁾	$k_{trp} C_{Mitte} \times 10^2$	E_{Mitte} Kcal/mol	$C_{Ende} \times 10^2$	K_{trp} (Ende)	Ende Kcal/mole
メチルメタアクリレート	40	1.5	204	} 6.3 \pm 0.5	3.65 } \pm 0.5	—	} 5.4 \pm 0.6	3.1
"	50	1.5 } \pm 0.05	274			10.0		4.1
"	60	1.5	367			12.8		5.5
スチレン	50	0.4 \pm 0.1	122	—	11.4 \pm 0.1	13.4	—	0.5

の活性化エネルギーを求めた。

C_{Mitte} に対して C_{Ende} が非常に大きな値を示すのは、disproportionation により停止した際に得られる P.M.M.A. の末端二重結合の構造によるものとし、(I) の矢印で示す C-H 結合が切れやすいのではないかと推測しており前述の測定結果が裏書き



される。

4. 総括

比較的高濃度の状態で反応系の濃度、時間、触媒量および温度の条件を変えて連鎖移動による P.M.M.A. と A.A. のグラフト共重合を行ない最適反応条件として P.M.M.A./A.A. 8/2, 反応系濃度 20%, 触媒 A.P.S. 3%, 反応時間 10 時間、反応温度 60°C で A.A. の結合量 3.21% が得られた。

単独重合反応、グラフト重合反応により得られた P.M.M.A., P.M.M.A.+A.A. の分別、未分別試料について滲透圧および粘度測定を行なった結果、分別試料よりの μ 値はそれぞれ各画分とも 0.496~0.498, 0.494~0.497 とほぼ一致を示した。未分別試料の数平均分子量は 637,000, 661,000 で上述の N 含有量 3.21% よりあわせ考え P.M.M.A. への A.A. のグラフト反応により 21,000~23,000 の分子量増加が得られたことになる。また Huggins の恒数 K' は 0.30~0.33 で赤外線吸収スペクトルの解析結果などを総合すると、P.M.M.A. の幹よりも分子の末端に大略 300 個程度の A.A. が

重合しているものと推定された。

なお生成エマルジョン重合体は電解質の添加に対しては極めて安定であり、飽和の CaCl_2 溶液の等量を添加して極めて凝結しにくいことがわかった。

終りに臨み本研究を行なうに当たり、種々の御指導御鞭撻を賜った本学庄野教授、三羽博士、分子量測定に協力された広瀬善清氏に深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) 池村, 池田: 日大工学研究所彙報, No. 15.
- 2) 池村, 池田, 広瀬, 渡部: 未発表
- 3) H.F. Mark: Text, Reo, J. 23, 294 (1954).
- 4) P. Alfrey, H. Bohrer & H. Mark: Copolymerization
- 5) Smets and Claeson: J. Polym. Sci., 8, 289 (1952).
- 6) R.T. Hayes: J. Polymer Sci., 13, 583 (1954).
J. Polymer Sci., 11, 511 (1953).
- 7) 井本 稔: 「有機合成協会誌」, 1月号, 10 p. (1956).
- 8) 小田良平: 「有機合成化学」岩波講座現代化学 4, p. 37 (1956).
- 9) 高分子化学刊行会: 高分子展望 13, 85 (1956), 箕浦, 森.
- 10) 八浜, 住友: 高分子化学, 14, 556 (1957).
- 11) "Acrylamide" (New Product Bulletin No. 28, American cyanamide).
- 12) R.A. Hayes: J. Polym. Sci., 11, 511.
- 13) G.V. Schulz, G. Henrici, S. Olive: J. Olevi. J. Polym. Sci., 17, 45 (1955).
- 14) G.V. Schulz: Z. Elektro-chem., 60, 296 (1956).

塩化白金酸メッキ浴中の各種添加物の影響*

(1959 年 5 月 21 日受理)

安房信輝**・山本洋一**

Effects of Various Kinds of Additives in Chloroplatinic Acid Plating Bath.

By Nobuteru AWA and Yōichi YAMAMOTO

1) As a result of several experiments, good plating solutions are the following two solutions.
 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 34.33 g, H_3BO_3 20 g, KNO_3 10 g, NaHCO_3 10 g, H_2O 1 l (B-Solution).

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 34.33 g, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 100 g, NH_4Cl 50 g, NaOH 50 g, H_2O 1 l (C-Solution).

2) The C-Solution lets a higher electric current to flow than the B-Solution and the depositing quantity of the C-Solution also is larger than that of the B-Solution.

3) Both B and C-Solutions do not lose luster of plating film until about 3 minutes and 20 seconds of plating time.

4) The plating amount of electroplating and appearance of plating surface are determined by the pH value in the plating solution and not by the Kind of additive.

5) The plating surface luster is lost after approximately 20 seconds at 4~5 pH and at 5~7 pH after about 60 seconds. If the plating solution is agitated the plating surface luster is not lost until after about 3 minutes.

6) If NaCN, NaOH or KCN are added to a highly concentrated solution, a good plating will result.

Studies on platinum plating (4).

1. 緒 言

第3報¹⁾に示したメッキ浴は Pfänhauser が推奨した塩化白金酸メッキ浴を改良した浴であるが、この浴にある種の添加物を加えることによりメッキ効果がさらによりなる事実が二、三あった。

第3報で報告したメッキ量およびメッキ外観と浴の pH 値との関係の実験は、 H_3BO_3 または NaOH を増減することによって浴を所定の pH 値としたため、pH というよりはむしろ添加物それ自体の影響としての結果が強く現われている。もしも H_3BO_3 、 NaOH 以外の添加物を使って同じ pH 浴としたときに第3報第7図と非常に違った結果が得られたとすれば、それは pH 値よりむしろ添加物それ自体に問題があることになる。

本報は、第1報²⁾に分類した (1) 浴および (3) 浴、(4) 浴に各種の添加物を加えたときの pH 値および電流

密度の変化などについて調べ、とくに硝酸カリとクエン酸の添加がメッキ量およびメッキ外観にいかに関与するかを重要視してとりまとめたものである。

なお (2) 浴に添加物を加えた場合の結果については次報で述べる。

2. 実験方法

実験方法は第 1, 2 および 3 報の場合と同じである。

実験は浴温 $70 \pm 2^\circ\text{C}$ 、電流密度 2.5 A/dm^2 で行ない、その条件を変える場合は、おのおのその項に変化条件を付記するようにした。

3. 実験結果並びに考察

3-1. 硝酸カリまたはクエン酸含有のメッキ浴

3-1-1. 浴電圧と電流密度の関係

厳密な検討実験を行なった結果、次の2つの試作浴が

* 本論文を白金メッキに関する研究 (第4報) とする。

* 昭和 31 年 6 月 15 日金属表面技術協会、日本化学会、電気化学協会共催第 13 回講演大会に一部発表。

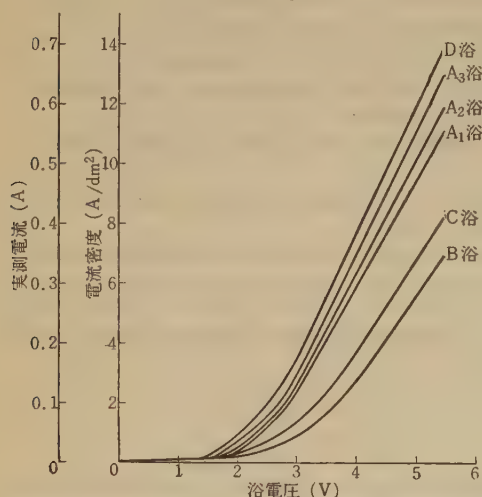
** 日本大学理工学部

比較的良好であったのでこれを供試浴とした。

[B浴] $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 34.33g, H_3BO_3 20g, KNO_3 10g, NaHCO_3 10g, H_2O 1l (白金含有量 13g)

[C浴] $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 34.33g, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 100g, NH_4Cl 50g, NaOH 50g, H_2O 1l (白金含有量 13g)

第1報の場合と同じ条件で、 A_1 浴、 A_2 浴、 A_3 浴³⁾、B浴、C浴およびD浴 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 34.33g, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 40g, H_3BO_3 20g, H_2O 1l) について浴電圧—電流密度曲線を求めた。その結果は第1図のようである。



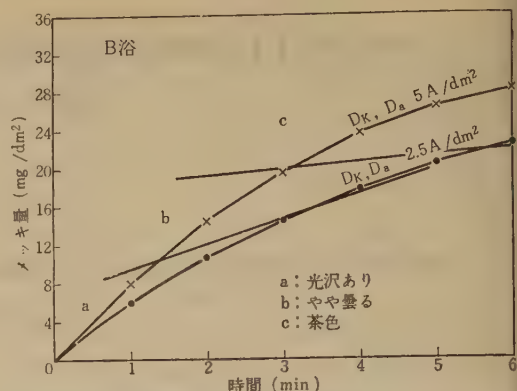
第1図 クエン酸または硝酸カリを含む塩化白金酸浴とリン酸ソーダおよびリン酸アンモンを含む塩化白金酸メッキ浴による電流—浴電圧曲線

結局、B浴は他のメッキ浴にくらべて所定浴電圧に対する電流密度が低く、C浴による電流密度はB浴の場合よりもやや高いが、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 系メッキ浴に比べれば両浴ともかなり低い値になる。

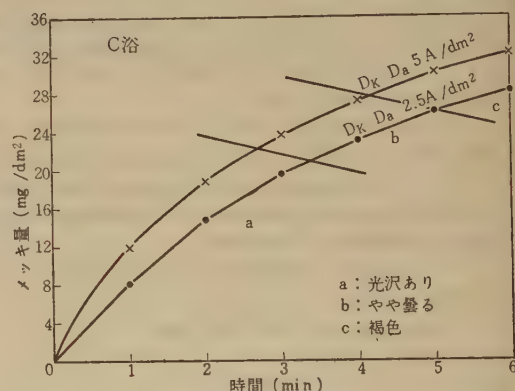
3-1-2. メッキ量およびメッキ外観におよぼす影響

B浴、C浴から得られるメッキ面の光沢は一般に良好であった。この浴ではメッキ面が変色し黒色化するまでにはかなり長い時間を要するので長時間メッキ用として適するが、単位時間のメッキ量が少ないので実用には適さない。メッキの許容時間は 60~200 sec までである。

第2図および第3図は全電流を 0.1 A として、陽極と陰極の浸せき深度を同一に変えて電流密度を 2.5 A/dm² または 5.0 A/dm² としたときのメッキ量およびメッキ外観をメッキ時間について示したものである。この図から次のことが明らかとなった。



第2図 陽極と陰極の浸せき面積を変えた場合のメッキ時間とメッキ量およびメッキ外観との関係



第3図 陽極と陰極の浸せき面積を変えた場合のメッキ時間とメッキ量およびメッキ外観との関係

(A) B浴の場合

(1) メッキ面の光沢消失時間は、電流密度 2.5 A/dm² の場合に約 200 sec, 5.0 A/dm² の場合に約 70 sec である。

(2) 電流密度が高いほどメッキ量は増えるが、光沢消失時間が短縮するため、厚付メッキを行なうにはかえって電流密度を低くして長時間メッキしたほうが効果的である。

(3) この系のメッキ浴は $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 系メッキ浴にくらべて、光沢が消失するまでの時間が長く、たとえば 8V の高浴電圧で 60 sec メッキしても僅かに褐色*化する程度である。

(4) しかし単位時間におけるメッキ量が A_2 浴の約 1/2 程度であるため実用性の点では、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 +$

* 便宜上、茶色または褐色などと記載するが、白金の色が加味されるので、実際は白黄色の濃い茶色または褐色を帯びている。

第1表 メッキ表面の外観に変化をおよぼす各種添加物の影響
実験条件: D_K , D_a 2.5 A/dm², Temperature 70 ± 2°C

符 号	添加物 (1l の浴に対して)	pH	メ ッ キ 表 面 の 外 観						
			流 電 直 後	30 sec	60 sec	90 sec	120 sec	150 sec	180 sec
A ₁ 浴	① NaCl 50g	4.8	ただちにメッキされる。光沢良好	薄茶色	殆んど褐茶色	褐茶色	暗黒色	暗黒色	暗黒色
	② CH ₃ COOH 30cc	4.2	"	茶 色	殆んど褐茶色	褐 色	黒 色	黒 色	黒 色
	③ CH ₃ COOH 30cc*	4.2	"	褐 色	褐 色	暗褐色	鮮明な紫色	暗褐色	暗黒色
A ₂ 浴	① NaHCO ₃ 50g	4.9	"	光輝色	光沢ややにぶる	赤茶色	暗褐茶色	暗褐色	暗黒色
	② NaHCO ₃ 80g+NaOH 20g	6.5	"	光輝色	光輝色	光沢ややにぶる	薄茶色	茶褐色	暗褐色
	③ NaHCO ₃ 80g+NaOH 20g+H ₃ BO ₃ 30g	6.3	"	光輝色	光輝色	薄茶色**	茶褐色	茶褐色	暗褐色
A ₃ 浴	① NaCN 30g	5.0	"	光輝色	光沢ややにぶる	赤茶色	濃褐色	暗黒色	暗黒色
	② NaOH 50g	6.8	"	光輝色	光輝色	薄茶色	茶褐色	暗褐色	暗褐色
	③ KCN 20g	6.9	"	光輝色	光輝色	光沢ややにぶる	褐 色	暗褐色	暗褐色

* 電流密度 5 A/dm²

** 90 sec メッキした面を軽く研磨して再びメッキすると流電直後には光輝色、120 sec 後には光沢がわずかににぶり、150 sec で薄茶色となるが、180 sec では再び光輝色を呈する。(この浴は厚付け用メッキ浴に適する)

Na₂HPO₄·12H₂O 系メッキ浴に劣る。

(B) C 浴の場合

(1) 単位時間のメッキ量はB浴の場合にくらべて多い。

(2) 単位時間のメッキ量はC浴で 2.5 A/dm² の場合とB浴で 5.0 A/dm² の場合とで大体等しくなる。

(3) 2.5 A/dm² では 200 sec, 5.0 A/dm² では 170 sec までメッキしても光沢は失われぬ。褐色化するまでの時間は 2.5 A/dm² では 270 sec, 5.0 A/dm² では 220 sec で、B浴のように茶色になることはない。

(4) 電流密度を変化させても所定時間におけるメッキ量とメッキ外観はB浴の場合のように著しくは変化しない。

以上により、実用的な面では硝酸カリ、重炭酸ソーダを含む浴よりも、クエン酸、塩化アンモンを含む浴のほうが適していると考えられる。

3-2. (NH₄)₂HPO₄+Na₂HPO₄·12H₂O 系メッキ浴に各種の添加物を加えたメッキ浴

A₁ 浴, A₂ 浴および A₃ 浴に H₃BO₃, CH₃COOH などの酸類または NaOH, KCN などの塩基類を加えて pH を 4~7* の間に移変させた各浴について、電流密度を 2.5 A/dm² と定めてメッキを行ない、メッキ外観とメッキ時間との関係について調べた。その時の結果は

* 塩化白金酸メッキ浴としての適応範囲(第3報参照)

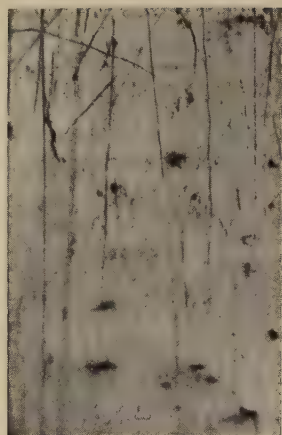
第1表のごとくである。

ここでメッキ外観は、たとえ同一の pH 浴であっても添加物の種類によって僅かに変わることが考えられる。しかしその差は極めて小さく、大略第3報第7図から導かれた「メッキ面の光沢消失時間はメッキ浴の pH が高いほど長くなる」の結果に合致しているとみられる。したがって光沢が失われるまでの許容メッキ時間は添加物には関係なくおおよそ浴の pH 値によって推定することができるといえる。

メッキ面の光沢は pH の大小を問わず流電の初期においては良好で、pH 4.9 以下の中濃度および高濃度の浴では約 20 sec, pH 5.0 以上の低濃度浴では約 60 sec まで同一光沢を保持する。pH 4.9 以下の酸性浴の場合は光沢が消失した後、茶色次に褐色に変わり、120 sec で粉末状になり、遂には黒色化する。写真1はメッキ時間によって変化する面の組織を顕微鏡に納めたものである。

次に上記とは多少趣きを異にした結果について記述する。

これは、第1表の A₁ 浴②と A₁ 浴③とは同一 pH 値の浴で、A₁ 浴②は電流密度 2.5 A/dm² また A₁ 浴③は 5.0 A/dm² における変色状況を示し、電流密度の高い A₁ 浴③の場合のほうが当然許容メッキ時間が短くなるはずであるが、A₁ 浴①の場合は 120 sec で鮮やかな紫朱色面となり、実用メッキ時間が低電流密度の場合よ



流電初期
光沢あり



30 秒 後
光沢あり



1 分 30 秒 後
薄く茶色がかかる



1 分 50 秒 後
茶色がかなり濃くなる



2 分 40 秒 後
黒色がかった茶



4 分 後
黒 色

メッキ浴の組成 $\left(\begin{array}{ll} \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} & 34.33 \text{ g,} \\ \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} & 300 \text{ g,} \end{array} \quad \begin{array}{l} (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \text{ } 30 \text{ g} \\ \text{H}_2\text{O} \text{ } 1 \text{ l} \end{array} \right)$

写真 1 メッキ時間とともに変化するメッキ表面の状態 (×100)

り長くなっている。

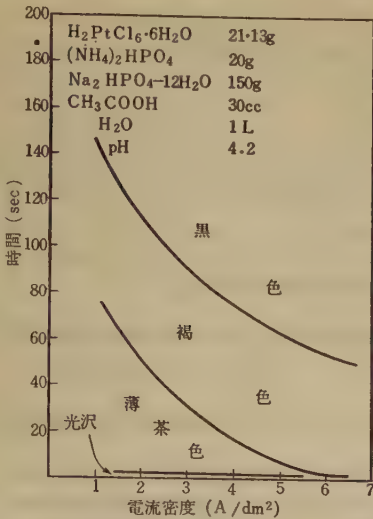
第 4 図は電流密度を 1 A/dm^2 から 7 A/dm^2 の間に変えたときのメッキ外観を示したものである。

メッキ量が pH の低い浴ほど多くなることについては第 3 報に述べたが、再検討の目的で様々な添加物で pH 値を変えた場合にメッキ量がどのように変化するかをメッキ時間を 60 sec として調べた。第 5 図はその一例である。

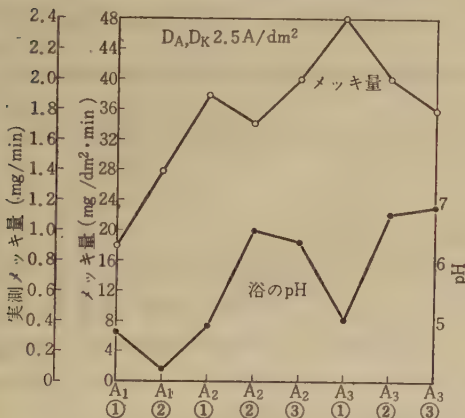
この結果、メッキ量は添加物の種類に関係なくおよそ浴の pH 値によって定まることが明らかになった。ただ A_1 浴②は A_1 浴①に比し pH 値が低いにもかかわらず

メッキ量が A_1 浴②よりも少なくなっている。これは明らかに A_1 浴②では CH_3COOH , A_1 浴①では NaCl を加えて所定の pH 値としたための現象であると考えられる。

塩化白金酸メッキ浴に CH_3COOH を添加すると電流密度が低くなり、しかもメッキ面の黒色化が加速化される傾向がある。第 1 表に示すように一般のメッキ浴ではメッキ面が 180 sec で黒色化するのに対し、 CH_3COOH を添加した A_1 浴②では 120 sec ですでに黒色に変化する。したがって塩化白金酸浴の pH 値の調整に、 CH_3COOH を用いることは好ましくない。



第4図 電流密度と流電時間によって変化するメッキ表面の外観（低濃度浴の例）



第5図 浴の pH とメッキ量の関係

メッキ量は一般に白金含有量がある程度多い適正 pH 浴を使用した場合に多くなり、短時間に光沢の優れた厚メッキが得られる傾向がある。

以上の各浴について考察すれば次のごとくである。

単位時間のメッキ量がある程度多く、90 sec まで同一光沢を保つ A₃ 浴①②および③の場合を除いてはあまり期待がもてない。

A₃ 浴は添加物が単純で、浴の変化が小さく、厚メッキ用に適するが、白金含有量が多く、すくい出しによるロスなどを考慮すると実用的な浴とはいえない。

A₂ 浴①②および③などは添加物の種類が多く、複雑な不溶性塩をつくり、浴の管理が厄介であり、実用にするには不適当である。

光沢メッキの許容時間は浴を適当に攪拌することによ

り、ある程度長くすることが可能である。たとえば第3報の場合と同じ方法で A₃ 浴①～③を攪拌すれば許容時間は 180 sec になり、厚いメッキの得られる可能性がある。

4. 結 言

硝酸カリまたはクエン酸を含むメッキ浴と、リン酸アンモンとリン酸ナトリウムを含むメッキ浴に各種の添加物を加えて、一定条件でメッキを行ない、所定時間におけるメッキ量およびメッキ外観などを調べた。この結果について要約するとおおよそ次の通りである。なお供試浴には比較的结果のよかった B 浴、C 浴を用い pH 変化の実験には第1報の際の A₁ 浴、A₃ 浴および A₃ 浴をも含ませて遂行した。

(1) 硝酸カリの含有の B 浴とクエン酸含有の C 浴を比較すると、C 浴のほうが浴電圧に対する電流密度が高くなり、メッキされる白金量も多い。

(2) 一般に、電流密度を高くするほど短時間でメッキの光沢が曇る。しかし B 浴と C 浴は他のメッキ浴にくらべて曇りを生じにくく、電流密度 2.5 A/dm² では約 200 sec まで同一光沢を保持する。

(3) 同一条件における B 浴および C 浴によるメッキ量は (NH₄)₂HPO₄ + Na₂HPO₄·12H₂O 系メッキ浴にくらべて少なく、A² 浴による量の約 1/2 である。

(4) メッキ量とメッキ外観は浴中の添加物には関係なく、白金含有量が同じであれば、大体浴の pH 値によって決まる。

(5) CH₃COOH はメッキに悪い影響を与えるので pH 調整には使用できない。

(6) 電流密度 2.5 A/dm² において浴の pH を 4～5 に保つと平均 20 sec、5～7 に保てば平均 60 sec でメッキの光沢は消失するが、浴を攪拌すれば平均 180 sec まで同一光沢を保持する。

(7) A₃ 浴に NaCN、NaOH または KCN を 20～50 g の範囲で添加したメッキ浴は他のメッキ浴の場合よりもメッキ量が多く、メッキの許容時間も長くなる。しかし白金含有量が多いために実用に供し得ない。

(8) メッキ浴に数多くの添加物を加えると浴の管理がむずかしくなり、不溶性塩類の沈澱をつくってメッキに悪影響をおよぼす危険がある。

文 献

- 1) 安房：金属表面技術，9，379 (1958)。
- 2) 安房：金属表面技術，8，182 (1957)。
- 3) 安房：金属表面技術，8，183 (1957)。

電極表面積が白金電着に与える影響*

(1959 年 5 月 21 日受理)

安房 信輝**・山本 洋一**

Effect of Anode Surface Area on Platinum Plating

By Nobuteru AWA and Yōichi YAMAMOTO

(1) As a result of various experiments, the following three solutions were determined to be excellent as plating solutions.

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 34.33 g, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 40 g, H_3BO_3 20 g, H_2O 1 l (D-Solution)

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 34.33 g, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 40 g, H_3BO_3 30 g, NaHCO_3 50 g, H_2O 1 l (E-Solution)

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 34.33 g, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 100 g, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 30 g, H_2O 1 l (F-Solution)

(2) Current-bath voltage curve and curve of bath voltage rate of electroplating have exactly the same tendency.

(3) The plating rate of the cathode with respect to unit surface area of the anode decreases with increased anode surface area.

(4) If the anode surface area is made larger than that of the cathode, the brightness of platinum plating surface is lost in a short time.

(5) It is necessary to make the anode surface area equal to the cathode surface area or somewhat larger.

1. 緒 言

実験の結果が実地的結果に合致しないのは浴量と電極表面積が両者の間で非常に異なっているためである。電流密度を表わす場合に実験の結果では大なる表面積にたいする電流に換算し、実地的結果では小なる表面積に対する電流として表わすのが一般的であるが、このようなときに両者の値はますます不一致をまねく。

したがって電流密度を規準にしてメッキを行なう場合には、常にその時の電極表面積の影響を考慮に入れておかなければならない。とくに陽極が可溶性¹⁾であるという場合には、陽極表面積によって陽極それ自体の受動態化現象が著しく左右されるので、陽極表面積の影響は不溶性陽極の場合に増して大きいと見なければならぬ。

この研究は陽極と陰極の表面積を同じように変え、あるいは陰極を一定にしておいて陽極の表面積だけを変え

たような場合に浴電圧と電流密度の関係がどのように変化し、メッキ量とメッキ外観にいかなる影響がおよぼされるかを系統的に詳しく実験した結果について報告するものである。なおこの研究は白金メッキの操作法について指針を与えることを企図している。

2. 実験方法

実験の装置と方法は前報の場合のそれに準ずる。

実験は 10×50 mm の白金板を陽極としてそのときの深度を変えて表面積が 0.005 dm^2 または 0.05 dm^2 になるようにし、それと同じ表面積を有する銅メッキを施したニッケル板を陰極とした。

なお供試浴には、いろいろ検討実験を行なった結果、次の3つの浴が比較的良好であったので、これを用いることにした。

[D 浴] $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 34.33 g, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 40 g, H_3BO_3 20 g, H_2O 1 l

* 本論文を“白金メッキに関する研究 (第5報)”とする。

* 昭和 31 年 6 月 15 日, 金属表面技術協会, 日本化学会, 電気化学協会共催, 第 13 回講演大会に一部発表。

** 日本大学理工学部

[E 浴] $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 34.33 g, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 40 g,
 H_3BO_3 30 g, NaHCO_3 50 g, H_2O 1 l

[F 浴] $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 34.33 g, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 30 g,
 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 100 g, H_2O 1 l

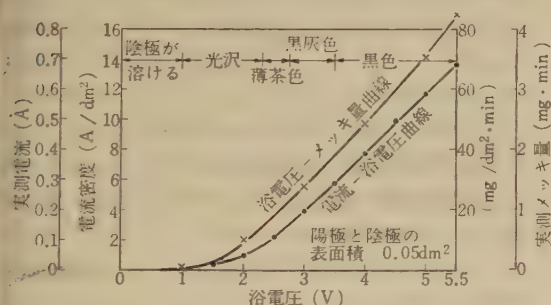
上記のD浴は第1報第1表に分類したうちの(2)に属し、E浴はB浴の KNO_3 を $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ に換え、その組成を幾分違えた浴であり、F浴は Pfänhauser の改良浴よりも $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ が 2/3 だけ少ない浴である。

電流は 0.1 A に調整して、電極表面積を変えることによって所定の電流密度とし、浴温は $70 \pm 2^\circ\text{C}$ とした。

3. 実験結果並びに考察

3-1. 陽極と陰極の表面積が 0.05 dm^2 の場合

D浴を用い摺動抵抗器の接子を 1 V/min の速度で動かして浴電圧と電流の変化を記録し、次に 0.5 V ごとの浴電圧でそれぞれ 1 min メッキしたときのメッキ量とそのときのメッキ外観を調べた。第1図はそのときの結果である。この図から、



第1図 浴電圧と電流、浴電圧とメッキ量の関係および1分間メッキしたときのメッキ外観 (D浴)

1) 浴電圧と電流密度、浴電圧とメッキ量の2つの曲線の傾向は全く同一である。

2) 与える浴電圧でメッキ外観* の過程を予想することができる。

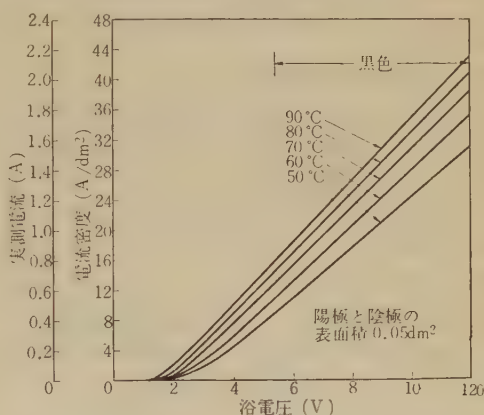
などのことがらが明らかとなった。

流電・不流電いずれの場合でも白金陽極は溶解しないが不流電のときに銅やニッケルの陰極はよく溶ける。銅の中間メッキ被膜がおかされて下地のニッケルが現われ、これが白金メッキの光沢に似ているところから置換反応で白金が析出したように見受けられることがしばしばあるが HNO_3 の一滴でこれ

* 便宜上、茶色または褐色などと記載するが、白金の色が加味されるので、実際には白黄色が相当濃くなっている。

がニッケル下地であることを知ることができる。白金のメッキは約 1.0 V 以上の浴電圧においてはじめて可能である。

第1図は 5.5 V の浴電圧で終わっているが、浴電圧をさらに高くしたときに電流は幾分低下するかもしれないと考えられるので、浴電圧を 12 V まであげ浴温を 50°C から 90°C の間に変えた場合の影響について調べた。第2図はその一例である。しかし電流は浴電圧の上昇に伴い直線的に大きくなることが明らかである。

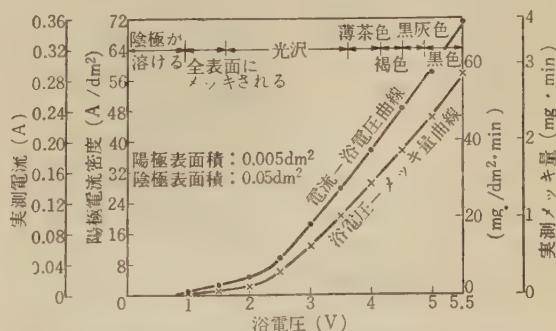


第2図 浴温を変えた場合の浴電圧と電流密度との関係 (D浴)

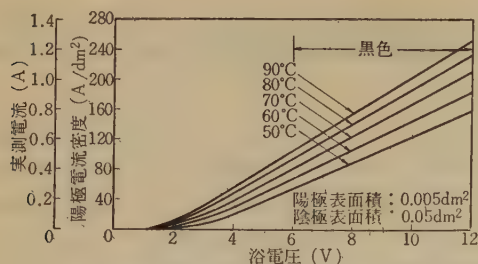
3-2. 陽極を陰極の 1/10 の表面積とした場合

E浴を用い、第1図および第2図の場合と同様な方法で陽極表面積を 0.005 dm^2 、陰極表面積を 0.05 dm^2 として実験したところ第3図と第4図の結果を得た。

陽極の表面積を小さくすると実測電流はかなり小さくなるが、陽極電流密度は陽極と陰極がともに 0.05 dm^2 の表面積を有する場合の電流密度にくらべて4倍近く大きくなる。しかしメッキ量は陽極表面積を変えてもあまり



第3図 浴電圧と電流、浴電圧とメッキ量との関係および1分間メッキしたときのメッキ外観 (E浴)



第4図 陽極を陰極の1/10の表面積とし、浴温を変えたときの浴電圧と陽極電流密度との関係 (E浴)

変わらない。

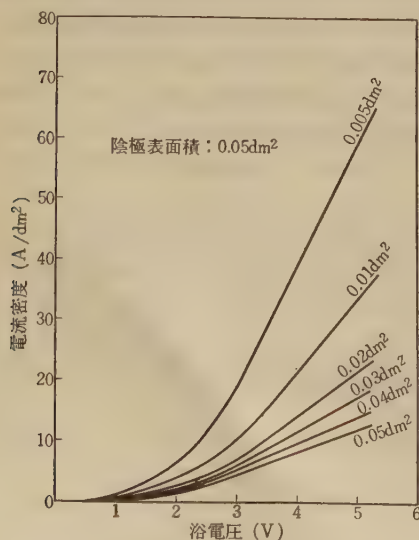
3-3. D浴とE浴の比較

D浴はE浴から得られるメッキよりも光沢のよいメッキ被膜をつくる。D浴からは軽い感じ、E浴からは重い感じといった光沢面が得られる。いずれも100 sec程度のメッキでは光沢を失わない。それにD浴は第7図、第8図でも明らかなように同一時間におけるメッキ量およびメッキ外観の点で優れているので、いろいろな面を考慮してE浴よりD浴のほうが実用的であるといえる。

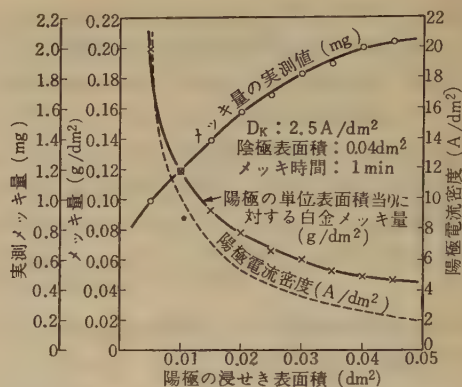
メッキ被膜の時間的变化はいずれも薄茶色、褐色、黒灰色、黒色の順で、陽極が陰極の表面積にくらべて小さいほどその変色が遅くなる。

3-4. 電流密度とメッキ量に変化をおよぼす陽極表面積の影響

D浴は第3報の結論において明らかなように $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 系メッキ浴よりも pH が低い



第5図 陽極表面積の違いによる陽極電流密度、浴電圧曲線の変化 (D浴)



第6図 陽極の浸せき表面積の変化に伴う実測メッキ量と陽極の単位表面積当りに対するメッキ量および陽極電流密度との関係 (D浴)

ので浴電圧に対する電流密度が $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 系メッキ浴の場合よりも大きくなる。

すなわち陽極表面積の変化に伴う浴電圧と電流密度の関係曲線は第5図、陽極電流密度、1 minにおける実測メッキ量並びに陽極の単位表面積当りのメッキ量の関係は第6図のようになり、メッキ能率が他のメッキ浴に比して遙かに大きいことがわかる。

以上の2つの図から次のことが明らかとなった。

1) 陽極電流密度は陽極表面積が大きいほど小さくなるが、陰極表面積よりさらに大きくすると小さくなり方が緩やかになる。

2) 陽極の単位表面積当りに対するメッキ量は陽極電流密度に大体比例する。

3) メッキ量は陽極表面積が大きいほど増加するが陰極表面積より大きい表面積にしたときにはさほど増さない。

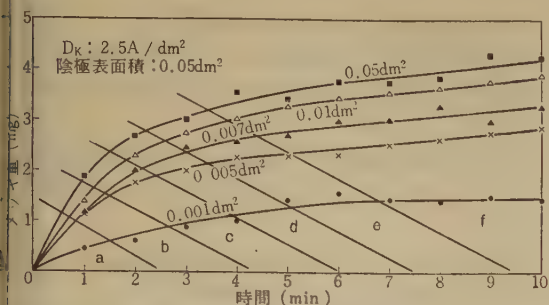
4) 1)と2)の傾向はほぼ対数曲線に合致する。すなわち陽極表面積の対数と陽極の単位表面積当りに対するメッキ量または陽極表面積の対数と陽極電流密度の図的關係はほぼ直線になる。

3-5. メッキ量とメッキ外観に変化をおよぼす陽極表面積の影響

3-5-1. D浴の場合

メッキ量とメッキ外観を1 min間ごとに10 minまでのメッキ時間で調べ、そのときの陽極表面積の影響を総括したのが第7図である。

この図からメッキ表面の光沢は陽極表面積が小さいほど時間的に失われにくく、たとえば0.04 dm²の表面積を有する陰極に対して陽極表面積が0.001 dm²の場合



第7図 陽極の浸せき表面積を変えた場合のメッキ時間、メッキ量とメッキ被膜外観の関係 (D浴)

a: 光沢あり c: 茶色 e: 黒灰色
b: 薄茶色 d: 褐色 f: 黒色

には 80 sec, 0.05 dm² の場合には 40 sec まで同じ光沢を保ち、光沢を失ったメッキ面は時間が経つにつれて薄茶色、茶色、褐色、黒灰色、黒色と移り変わることがわかる。

メッキ量は陽極表面積にほとんど関係なく、メッキ開始から 2 min までの間に速かに増加し、その後はあまり増さなくなる。しかし陽極表面積が大きいかほどその量はもちろん多くなる。

たとえば 0.04 dm² の表面積を有する陰極に 1 mg の白金をメッキさせるのに、陽極表面積が 0.0001 dm² の場合には 3 分 20 秒 (茶色)、0.005 dm²~0.007 dm² の場合には 50 秒 (薄茶色)、0.01 dm² の場合には 40 秒 (薄茶色)、0.05 dm² の場合には 30 秒 (光沢あり) の時間がかかる。結局、陽極表面積が陰極表面積と同じ、あるいはそれより大きい場合に厚いしかも光沢のあるメッキが得られることになる。

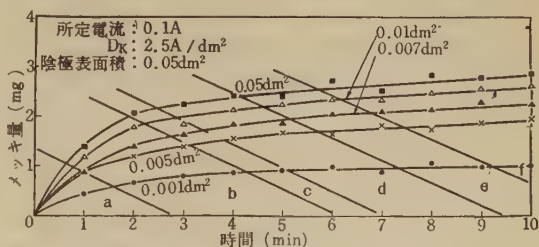
しかし、陽極を極端に大きくすると第8図のように光沢の得られるメッキ時間は著しく短縮され、変色が速く、かつ濃くなってしまう。

陽極を陰極の3倍以上の表面積にすると光沢あるメッキ面はもはや得られなくなる。

白金メッキの陽極には通常不溶解性の白金を用いる。したがってその表面積を幾分大きくしておいても消耗による無駄はないので不経済にはならないが、以上の結果に明らかなように陰極表面積と同じまたはそれより僅かに大きい程度の陽極を使うほうが理想的で、それ以上の表面積を持つ陽極の使用はかえってメッキ外観に悪い影響を与える。

3-5-2. F浴の場合

①と同じ実験を行なったときの結果は第9図のようである。曲線の傾向としてはD浴の場合とほとんど変わらないがD浴を使ったときよりも相対的にメッキ量が少なく経過時間によるメッキ外観の変化がD浴ほど速やかでなくなる。



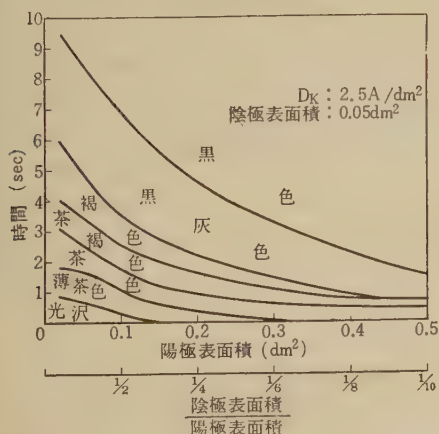
第9図 陽極の浸せき表面積を変えた場合のメッキ時間、メッキ量とメッキ被膜外観の関係 (F浴)

a: 光沢あり c: 茶色 e: 黒灰色
b: 薄茶色 d: 褐色 f: 黒色

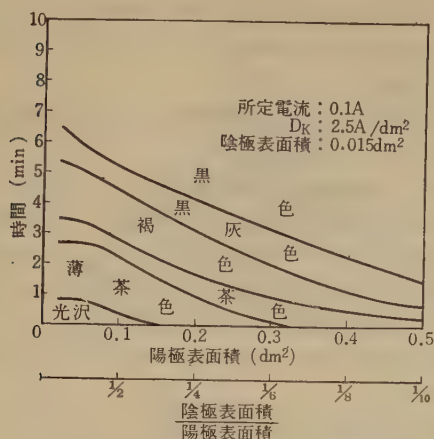
たとえば 1 mg の白金をメッキさせるのに 0.04 dm² の表面積を有する陰極にたいして陽極表面積が 0.001 dm² の場合には 9 分 30 秒 (黒色)、0.005 dm² の場合には 1 分 20 秒 (薄茶色)、0.007 dm² の場合には 1 分 10 秒 (薄茶色)、0.01 dm² の場合には 45 秒 (僅かに曇る)、0.05 dm² の場合には 36 秒 (光沢あり) の時間を必要とし、陽極表面積が大きいかほど短時間に光沢のよい厚メッキができることになる。

しかし、D浴の場合と同様、陽極表面積には一定の限度があつてそれより大きくすると全く光沢が得られなくなってしまう。許容限度の大きさは第10図のごとく陰極表面積1に対して陽極表面積が3以下でなくてはならない。

以上を総括するとF浴はD浴よりも劣ると考えられる。



第8図 陽極の浸せき表面積とメッキ時間によって変化するメッキ被膜の外観 (D浴)



第 10 図 陽極の浸せき表面積とメッキ時間によって変化するメッキ被膜の外観 (F 浴)

4. 結 言

陰極に対する陽極の表面積をいろいろに変えた場合に、それがメッキ量やメッキ外観にいかなる影響をおよぼすか、あるいは浴電圧と電流密度並びにメッキ外観の変化過程がいかなる関係にあるかを調べた結果はおおよそ次のごとくである。

なお、供試浴には比較的結果のよかった第 1 報、第 1 表中の (2) に属する $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$ 系の D 浴、(2) と (4) に共通する $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaHCO}_3$ 系の E 浴、(1) に属する $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 系の F 浴を用いた。各浴の白金含有量は一様に 13 g である。

(1) 陽極表面積を変えてメッキ量やメッキ外観を調べた結果は D 浴が最も優れていた。

(2) 浴電圧—電流密度曲線と浴電圧—メッキ量の 2 つの曲線は同じ傾向に変化し、メッキ外観の変化は浴電圧にたいして極めて規則的である。分解電圧は各浴とも約 1.0 V である。

(3) D 浴は E 浴および F 浴にくらべて所定時間にかかるメッキ量が多くなるが、光沢の失われる浴電圧が低くなる。

(4) 2 V から 12 V の間の浴電圧と電流密度の関係曲線は一直線である。

(5) 陽極電流密度に対する陽極の単位表面積当りにたいする陰極のメッキ量との関係は、陽極表面積が大きいくほど、もちろん小さくなる。しかし陽極を陰極の表面積よりさらに大きくするとその変化は次第に小さくなる。

(6) メッキ量の実測値は (5) とは全く逆に陽極表面積が大きいくほど多くなる。しかし陽極を陰極の表面積より大きくしてもメッキ量はあまり増さない。

(7) メッキ量はメッキ時間が長いほど、もちろん増加するが 2 min 以上になるとあまり増さなくなる。

(8) 各浴ともそのメッキ面は時間がたつにつれて薄茶色、茶色、褐色、黒灰色、黒色の順に変化する。

(9) 陽極の表面積を陰極より極端に大きくすると、メッキ面の変色が速やかになる。陰極 1 に対して陽極を 3 以上の表面積にするとともにや光沢のあるメッキは得られない。陽極は陰極と同じ、またはそれよりやや大きくすることが好ましい。

参 考 文 献

- 1) 安房: 日本金属学会誌, 19 (1955), 265 および安房, 山本, 日大工研集報, 5 (1952), 197~202.

ラネーニッケル触媒によるシクロペンタジエンの水素化について

(1959 年 6 月 8 日受理)

板 橋 国 夫*

Hydrogenation of Cyclopentadiene with Raney Nickel Catalyst.

By Kunio ITABASHI

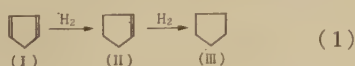
An investigation was made of the formation of cyclopentane from cyclopentadiene by hydrogenation with Raney nickel catalyst. At room temperature and 75 atm. initial pressure, more than 80% yield of cyclopentane was obtained.

Dicyclopentadiene was hydrogenated quantitatively almost to tetrahydrodicyclopentadiene.

1. 結 言

シクロペンタジエンはタール軽油前留分、あるいは石油分解油に多量に含まれる環状ジエン化合物であるが、その興味ある性質にかかわらず未だ工業的な利用はほとんど行なわれていない。この利用として種々の方法が考えられるが、水素化によるシクロペンタンの製造もその一つと考えられる。

シクロペンタジエン (I) は還元によりシクロペンテン (II) を経てシクロペンタン (III) を生ずる。



しかし、この反応は通常 II の段階に止まらず III まで進行する。

Kraemer, Spilker¹⁾ は I を亜鉛末と塩酸で還元して II, III を得ており、Weger²⁾ はニッケル触媒を用いて水素化して III を得た。また Zelinskii³⁾ は白金-活性炭触媒上で 160°C で水素化を行なっている。

I は典型的なジエン反応を行ない⁴⁾、加熱によりあるいは酸性、アルカリ性で (2) 式のごとく縮合するので上記の諸例はいずれも III の収率は低く、I の 2 量体、多量体およびそれらの還元生成物を副生している。



ラネーニッケルは低温においても水素化触媒として活性は強くオレフィン性二重結合にたいして常温附近で活性を有することが知られている⁵⁾。この点より考えて I をラネーニッケル触媒を用いて低温で水素化を行なえば、円滑に III が得られるものと推測されるので標題の研究を行なった。一方ラネーニッケル触媒は一般に中性よりややアルカリ性側において活性が増大するといわれているので⁶⁾、ラネー合金の展開後の pH を変化し I の反応におよぼす影響を調べた。

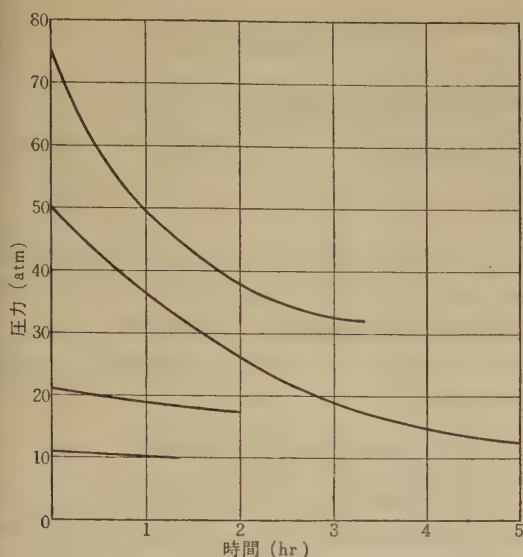
その結果ラネーニッケル触媒による I の水素化反応は常温附近の低温において容易に進行して副生成物少なく III が高収率で得られ、反応温度の上昇とともに副生成物が増加して III の収率が減少した。副生成物は主として I の縮合によるジシクロペンタジエン (IV) およびその水素化物であるが、高温の場合は樹脂状物も含まれる。またラネーニッケル触媒は展開後の pH が弱アルカリ性において最も活性であることが判明した。IV の水素化では I の場合と同様条件でテトラヒドロジシクロペンタジエン (V) が得られた。

2. 実験方法

1) 試 料

I はタール軽油前留分に含まれているが、単なる分留では精製しがたく、とくに金属触媒を被毒するイオウ化合物を取り除きたい。本研究に使用したものは Uhrig ら⁷⁾の方法に準じ精製した。すなわち軽油前留分を蒸留して低沸点部分を除き、ついで減圧下に精留し 80~

* 理工学部工業化学科



第1図 水素初圧の吸収速度におよぼす影響

4. 水素化反応に対する温度の影響

第2, 3表の No. 11~15 は触媒の pH を 8.0 前後に保ち、反応温度を変化して行なった場合の結果である。この場合の水素の吸収状態は第2図に示したとおりである。吸収速度は 7~10°C の場合にくらべて反応温度の上昇とともに増加するが、43~5°C の場合はかえって吸収速度は中途より次第に低下するとともに吸収量も減少する。さらに 55~60°C の場合は吸収速度の低下は著し

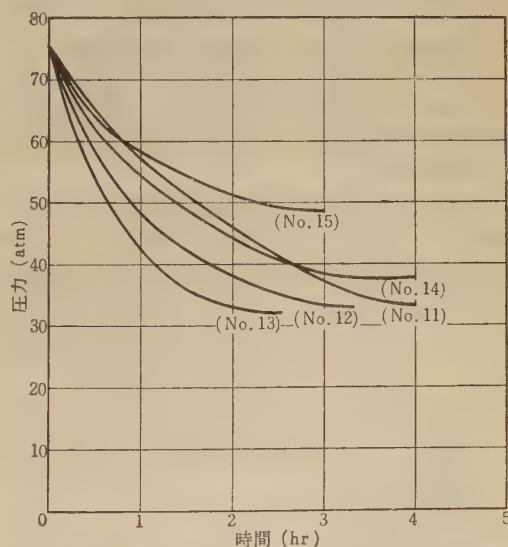
第2表 シクロペンタジエンの水素化の条件

試料: シクロペンタジエン 50 g
触媒: ラネー合金 10 g

実験番号	反応温度 °C	触媒 pH	初圧 0°C, atm	終圧 0°C, atm	吸収圧 0°C, atm	吸収量 mol 比	時間 min	生成物重量 g
11	7~10	8.0	76.2	34.9	41.3	2.04	240	49.0
12	20~21	8.1	75.5	33.5	42.0	2.08	200	48.5
13	30~33	8.0	74.4	32.9	41.5	2.05	150	47.2
14	43~45	8.1	75.3	37.5	37.8	1.87	240	46.0
15	55~60	8.0	76.2	49.1	27.1	1.34	180	47.5
16	20~21	7.3	76.0	34.9	41.2	2.04	250	45.5
17	20~22	7.6	74.8	33.0	41.8	2.07	260	48.4
18	18~20	8.4	76.0	35.7	40.3	2.00	200	46.0
19	21~22	8.8	76.0	34.7	41.3	2.04	140	47.3
21	20~22	9.4	75.5	34.3	41.2	2.04	90	46.6
22	20~22	11.0	76.1	34.6	21.5	2.05	230	48.3
23	19~21	13.0	76.2	37.8	38.4	1.90	280	44.1

第3表 シクロペンタジエンの水素化の結果

実験番号	反応生成物		シクロペンタン			その他の留分	
	重量 g	臭素価	収率 %	d_4^{20}	n_D^{20}	沸点 51°C 以上対試料 収率	残留物 対試料 収率
11	49.0	0.5	83.0	0.7464	1.4068	5.1	2.6
12	48.5	0.4	82.3	0.7460	1.4073	7.0	3.2
13	47.2	1.2	76.5	0.7468	1.4072	9.3	4.4
14	46.0	6.6	65.2	0.7481	1.4074	8.1	12.5
15	47.5	30.3	38.3	0.7522	1.4140	26.4	22.8
16	45.5	0.5	80.8	0.7466	1.4075	3.9	2.5
17	48.4	0.6	76.5	0.7473	1.4077	6.3	2.8
18	46.0	1.5	82.6	0.7445	1.4048	6.0	3.2
19	47.3	0.8	80.1	0.7478	1.4073	5.1	2.7
21	46.6	1.0	77.9	0.7463	1.4070	7.2	3.0
22	48.3	3.2	70.0	0.7453	1.4073	10.4	2.8
23	44.1	8.5	51.6	0.7491	1.4095	21.0	8.6



第2図 反応温度の水素吸収速度におよぼす影響

く、吸収量は mol 比で理論量の 0.67 にすぎない。Ⅲの収率は 30°C 以下では 80% 前後であり、その d , n_D とともに文献値に近い。また生成物の臭素価もほとんどなく反応が充分進行したことを示している。しかし少量の高沸点物および蒸留残が得られるが、その大部分は V である。このことより考えて常温附近における水素化反応においても反応中一部の I は IV に変化し、これが水素化されて V を生成するものと思われる。この V は endo 型と推定され、したがって反応中に生成する IV は endo 型と考えられる。また高沸点物中にも臭素価がほとんどない点からみて IV も I と同様の条件で円滑に水素

第4表 ジシクロペンタジエンの水素化の条件と結果

試料: ジシクロペンタジエン 50 g (+ジシクロヘキサン 30 cc)
 触媒: ラネー合金 10 g

実験番号	反応温度 °C	触媒 pH	初 圧 0°C, atm	終 圧 0°C, atm	吸収圧 0°C, atm	吸収量 mol 比	反応時間 min	生成物重量 g	臭素価
25	22~3	9.0	75.5	52.7	22.8	2.04	130	49.2	2.6

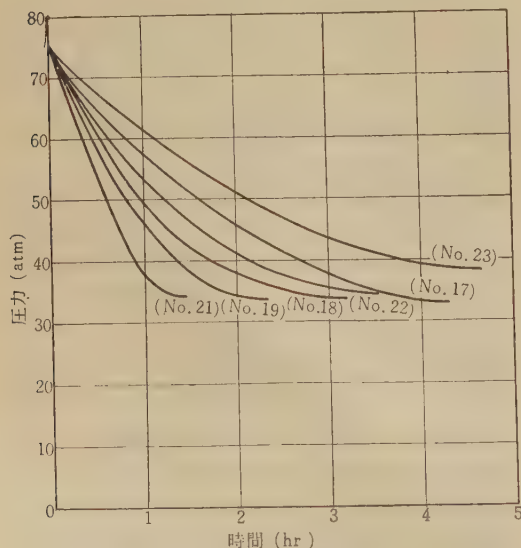
化されることが推察されるが、この点は後述するようにIVの水素化により確かめられた。

反応温度の上昇とともにⅢの収率は低下し 43~5°C では 65%, 55~60°C では僅か 38% となる。Ⅲの収率の低下とは逆に高沸点物およびその残渣は増加するがこれは加熱によりⅠの縮合が促進されてIVの生成が増加するためである。60°C の反応生成物は臭素価は 30.3 を示し大部分の不飽和分はその蒸留残渣中に存在するが、この中には2量体以上の多量体が存在し、この多量体は充分水素化されないものと考えられる。

5. 水素化反応にたいする触媒 pH の影響

ラネーニッケル触媒は一般にアルカリ性側においてその活性が増大するといわれているので、展開後の触媒 pH の影響を調べた。

第2表の No. 16~23 は反応温度を 20°C 前後に保ち触媒 pH を変化して反応させた場合の結果である。この際の水素吸収状態は第3図に示した。吸収の速度は触媒 pH の増加とともに増し、pH 9.4 の場合が最も速やかであったが、pH がさらに増加した場合はかえって減少



第3図 触媒 pH の水素吸収速度におよぼす影響

した。Ⅲの収率は pH 7.3~9.4 では 80% 内外で差なかった。しかし 11.0 以上ではⅢの収率は減少し、V を主成分とする高沸点物および蒸留残渣が増加した。これはアルカリ性においてⅠよりⅣへの縮合が促進されるためである。

6. ジシクロペンタジエンの水素化

Ⅰの水素化反応において常にVを副生したがこれはⅠがⅣに変化しⅣが水素化されたためである。よってⅣの水素化の状態を知るためⅠの場合と同様に反応を行なった。水素の吸収はⅠにくらべてむしろ速やかであり生成物もVのみであった。この結果はⅠの水素化に際して副生するⅣはⅠと同様に充分水素化されることが判明した。

7. 総 括

Ⅰをラネーニッケル触媒を用いて水素化しⅢを製造する条件について検討したが、水素初圧 75 atm においては反応温度 30°C 以下、触媒展開後の pH を 7.3~11.0 で行なえば縮合生成物の副生を少量に抑えてⅢを 80% 以上の収率で得ることができた。副生成物は主としてVであり、その量は反応温度の上昇とともに増加した。ⅣはⅠの場合と同様条件でVを生成した。

終りに本研究のご指導をいただいた庄野信司教授、三羽忠広博士、川上研究所深町富蔵博士に心から感謝の意を表する。(昭和31年4月日本化学会第9年会にて講演)

文 献

- 1) G. Kraemer, A. Spilker: Ber. 29, 552 (1896).
- 2) M. Weger: Angew. Chem. 22, 338 (1909).
- 3) N.D. Zelinskii, R.J. Levina: Ber. 66 B, 477 (1933).
- 4) K. Alder: Ann. 496, 201 (1932).
- 5) J.R. Reasenberg, E. Lieber, G.B. Smith: J. Am. Chem. Soc. 61, 384 (1939).
- 6) M. Fluchaire, F. Chamber: Bull. Soc. Chim. France [5] 11, 22 (1944).
- 7) K. Uhrig, E. Lynch, H.C. Becker: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 550 (1946).
- 8) “無機有機合成法集成” 第2集, 3 (1950).
- 9) B.N. Afanasiev: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 8, 15 (1936).

酸化セルロースに関する研究 (第1報)

過酸化窒素酸化による酸化セルロース

(1959 年 7 月 30 日受理)

宮 森 宏*

Study on Oxidized Cellulose (Rept. No. 1)

By Hiroshi MIYAMORI

With the object of obtaining polyuronic acid by an industrially feasible process, cellulose was oxidized with nitrogen dioxide (N_2O_4), and oxidized cellulose was prepared. With the resulting product, the carboxyl content was measured, and the effect due to alkali treatment and the molecular properties as indicated by viscosity measurement were studied. The results obtained from this study were as described below.

(1) Oxidized cellulose having a carboxyl content from 0% up to about 15% cannot be distinguished from the original cellulose by visual examination. The products having carboxyl content greater than about 15% retain their fibrous form, but appear to have some shrinkage and surface hardening and embrittlement.

(2) A comparison of the results obtained by using the calcium acetate and the carbon dioxide evolution methods are almost the same.

(3) The carboxyl content of the products increased as the oxidation time was extended, for example, after 96 hours of oxidation, it was greater than 20%.

(4) The carboxyl content value obtained by the furfural method during 16 to 64 hours of oxidation was approximately uniform and the maximum.

(5) From such evidences as the results of viscosity measurements and the alkali solution affinity it is conceivable that a considerably short chain molecule is produced during oxidation.

1. 緒 言

一般に繊維素を酸化する際に、繊維素分子中の第一級水酸基と第二級水酸基とは無差別に酸化され、その酸化剤の種類、酸化条件に応じてその生成物は不均一のかかなり崩壊を起こした複雑なものである。したがってその構造研究にたいして非常な困難がともない、その構造はほとんど知られていない。しかしながら酸化剤として過酸素酸を用いるときは第二級水酸基が優先的に攻撃され、一方酸化剤として過酸化窒素を用いるときは第一級水酸基が優先的に攻撃され、その生成物は均一であり、ほと

んど崩壊を起こしていないといわれている^{1)~7)}。そこでこの酸化法を用いて工業的にポリウロン酸が得られないかと考え、本実験に着手した。まず過酸化窒素による酸化繊維素を製造し、つぎにこの生成物のカルボキシル含有量の測定、アルカリ処理による影響、酸化繊維素の粘度測定による分子的性質の検討などを行なった。それらについて検討した結果をつぎに述べる。

2. 実験およびその結果

1) 酸化繊維素製成用原料綿の分析

酸化に使用した原料綿は 1956 年 10 月 28 日こう(購)

* 理工学部工業化学科

入した。分析法は JIS による。

インド綿 TYPE JK
番 号 501
名 称 オムラ綿

第1表 原料綿の分析

1	水	分	7.96%
2	灰	分	1.03%
3	α -繊	維 素	96.26%
4	銅	価	0.9

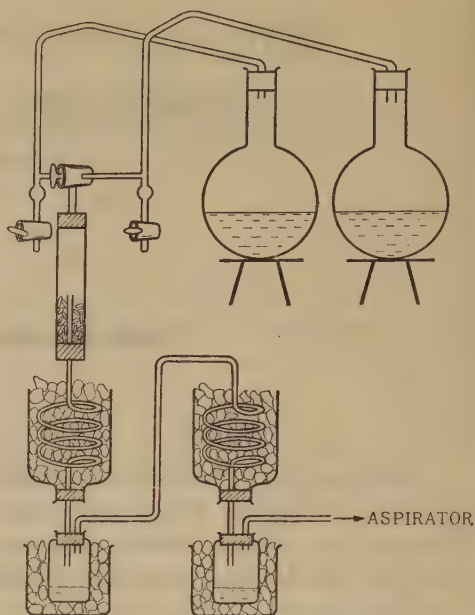
2) 酸化剤としての過酸化窒素の製造

過酸化窒素の製法としては硝酸鉛を加熱して製する方法⁶⁾ (これは実験室的に少量つくるには適当であるが、当研究では生成量僅少で不向きである)、酸化窒素をつくり、これを気相反応により酸素と化合させる方法、および硝酸を亜硝酸鉛などの還元剤と反応させる方法で、まず酸化窒素と過酸化窒素との混合物をつくりその混合物中に酸素を吹き込んでこれを完全に酸化して、全部を過酸化窒素にする方法などがある。当研究では最後の方法、すなわち硝酸と鉛粉を反応させて酸化窒素と過酸化窒素の混合物をつくり、これに酸素ポンプより酸素を吹き込んで過酸化窒素をつくった。その理由としては比較的容易に必要な量の過酸化窒素を得られるからである。

硝酸 (sp. gr = 1.30~1.35) 約 900 cc と鉛粉 140 g とを丸底フラスコ二個にわけて入れ (硝酸と鉛粉との重量比は約 8 : 1 になるようにする) 下部より注意しながらバーナーで加熱する。加熱は徐々に過度にならないようにする。発熱反応であるから反応温度に達したら加熱は直ちに止めるべきである。反応が始まると赤褐色の悪臭気体 (酸化窒素と過酸化窒素との混合物) が発生する。これを冷却装置に通し、凝縮管に混合気体を凝縮させる。冷却装置は蛇管からなり、その頭部に吸湿装置を持ち、混合気体中の水分を吸収させ、下部には受器を持つ。蛇管および受器には氷—食塩混合物を寒剤として用いた。この凝縮液中の酸化窒素を過酸化窒素に変えて、さらに水分をできるだけ除去するため別の容器にとり酸素ポンプより酸素を通じて生成し気化した過酸化窒素ガスを再び前記の装置に通じ凝縮した。なお生成した過酸化窒素の純度は便宜上蒸発減少量をもってあらわすこととし、このような方法で検した結果は約 92% であった (第1図)。

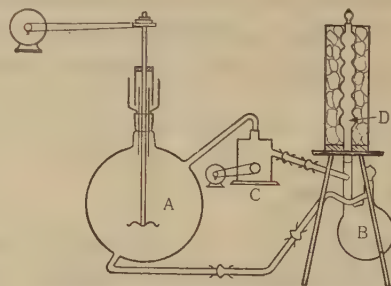
3) 繊維素の酸化

繊維素の酸化には最初繊維に過酸化窒素を加え静止状態で反応させてときどき振盪する static method と過



第1図 過酸化窒素製造装置

酸化窒素ガスを循環させ同時に繊維も攪拌装置で攪拌し反応させる cyclic method の二通りの方法を併用したが、われわれの予備実験の結果では、static method は cyclic method に比し充分な酸化が行なわれがたいことが判明したので、static method は放棄され、以後の酸化はすべて cyclic method を用いて実験した。なお装置はたびたび改良したが最終的には第2図のような装置を使用した。



第2図 酸化装置

試料を酸化室Aに入れ、液化した過酸化窒素を風乾試料 5g につき 20g の割合でBに入れた。過酸化窒素を添加するときは、あらかじめ少量の五酸化リンを側方の冷却管Dを頭部に持つフラスコB中に入れておき、液化過酸化窒素中の水分を吸収させた。反応容器中の繊維は気密攪拌をなし常温ですでに気化した過酸化窒素ガスはファンCで循環させ、過剰のガスは冷却管で凝縮し、常に

反応系中をガスで飽和状態にしておく。また反応系中に存在すると思われる微量の水分は凝縮させて五酸化リンに吸収させた。酸化は 30 分より 96 時間にわたって各種酸化生成物を取り出した。

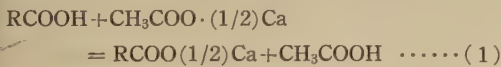
生成した酸化繊維素は反応終了後反応容器よりとり出し、十分な蒸留水で水洗し、カルボキシル基に結合すると思われるすべての陽イオンを除去するため N/10-塩酸に 2 時間浸漬し脱灰操作⁹⁾をほどこし、メチルレッドで酸性のないことが確かめられるまで水洗いした。しかる後、五酸化リン上真空中で約 20~24 時間乾燥した。

なお酸化に使用した繊維素は原料綿を標準繊維¹⁰⁾素調製と同様な方法で調製し精成したものを使用した。

4) 酸化繊維素の分析

a) カルボキシル含有量の測定

カルボキシル含有量の測定には炭酸ガス法 フルフラール法、電位差滴定法、ピリジン法、アルカリピリジン法、酢イオン法等があるが、これまで多くの研究者たちにより種々改良され今日にいたっている。しかし酢酸カルシウム法は比較的簡単で正確な値がえられるので、これを採用した。酢酸カルシウム法は Lüttke¹¹⁾ 氏がはじめ後多くの研究者により、酢酸カルシウム溶液およびアルカリの濃度、処理時間、指示薬等に関し改変がおこなわれているが、ここでは Davidson, Nevell¹²⁾ 氏の提案した方法を用いた。本法は



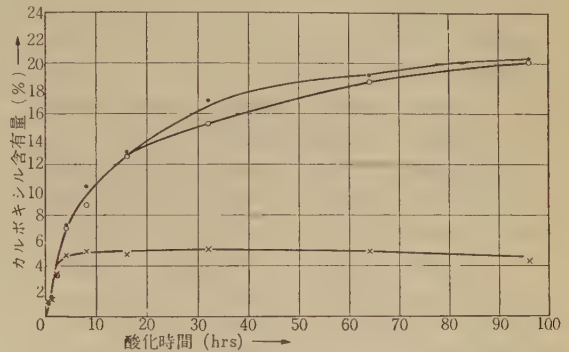
によって生ずる酢酸を規定アルカリで滴定する。測定法は 0.5 g の試料に炭酸ガスを含まない蒸留水 50 cc と 0.5 N-Ca(CH₃CO₂)₂ 30 cc を加える。容器は小型広口びんを用いる。これを 25°C の恒温槽中に 2 時間置きときどき振盪する。置換終了後、その液の 30 cc (反応混合物からとりうる最大限度の溶液量である。もし 40 cc とりうるならば後述の (2) 式の係数は 8/3 でなく 2 倍すればよい) をとり、0.1 N-NaOH で滴定する。指示薬は特殊混合指示薬、すなわちブロムクレゾールグリーン、メチルレッド、フェノールフタレン (重量比は 0.5:0.1:0.1 g) を 100 cc のメタメルに溶解したものを使用した。Lüttke 氏は指示薬にフェノールフタレンを使用した。その終点はきわめて不安定である。しかしこの混合指示薬を使用するときには後述のように終点が鮮明によりみとれる。終点は緑より青を経て紫に変わる。この青の点 (実際はちょっと複雑な色であるが、紫色に変わる一

歩手前できわめて見やすい) を以て終点とする。

カルボキシル含量はつぎのごとく計算される。すなわち

$$\frac{\text{cc of N/10-NaOH} \times f \times 0.0045 \times 100 \times 8}{\text{wt of sample} \times 3} \\ = \% \text{COOH (by wt)} \dots\dots(2)$$

酢酸カルシウム法で求めたカルボキシル含量は第3図に示される。



第3図 酢酸カルシウム法、炭酸ガス法およびフルフラール法によるカルボキシル量

さらに塩酸蒸留しフルフラール生成量よりカルボキシル含量を算出した。そのフルフラール法より正確で定量的であるといわれる炭酸ガス法をも併用してみた。

酸化繊維素よりフルフラールの生成量の測定は、酸化繊維素試料 1 g をとり 250 cc 容のペントザン定量用の蒸留フラスコに入れ、12%-HCl 100 cc を加え、油浴中で加熱蒸留する。蒸留速度は 1 分間に 30 cc の速さで、30 cc を得るごとに漏斗管から 12%-HCl 30 cc を加える。油浴の温度は油の粘度、フラスコガラス壁の厚さ等により多少異なるが、われわれの実験では 180°C くらいが適当であった。蒸留は留液が酢酸アニリン紙で赤色を示さなくなるまで行なったが、一般に留液 360 cc をも得ればよい。留液は口過して 500 cc のビーカーに移しフロログルシン溶液 40 cc を加え 400 cc に満たない場合は 12%-HCl を加えて 400 cc とし、常温で約 14 時間以上暗所へ放置した。留液の口過には洗淨水を使えないので留液 30 cc を得るごとに順に充分洗淨するようにすればフルフラールの損失はほとんど生じないように思う。つぎに沈殿を予め恒量を求めておいたガラスろ過器で口過し 150 cc の蒸留水で洗淨し、105°C で 4 時間乾燥し、秤量して沈殿の量を求め、クレーベルの表¹³⁾よりキシロースの量を算出した。第2表に示す。さらにカルボキシル含量はつぎの計算式より算出した。

$\text{Xylose (g)} \times (4/3) (176/132) = \text{Uronic acid (g)}$

$\text{Uronic acid (g)} \times (45/176) = \text{Carboxyl (g)}$

フルフラール生成量より求めたカルボキシシル含量の算出結果は第2表に示す。

第2表 フルフラール法によるカルボキシシル量測定

酸化時間 (hr.)	試料量 (g)	フロログ ルシッド (g)	キシロー ス (g)	ウロン酸 (g)	COOH (%)
0					0
0.5					1.18
1					1.41
2	1.0018	0.1014	0.0977	0.1303	3.32
4	1.0018	0.1524	0.1441	0.1921	4.91
8	1.0000	0.1184	0.1128	0.1504	5.16
16	0.9994	0.1555	0.1470	0.1960	5.01
32	1.0025	0.1693	0.1595	0.2127	5.43
64	1.0021	0.1631	0.1538	0.2051	5.23
96	1.0030	0.1334	0.1268	0.1691	4.31

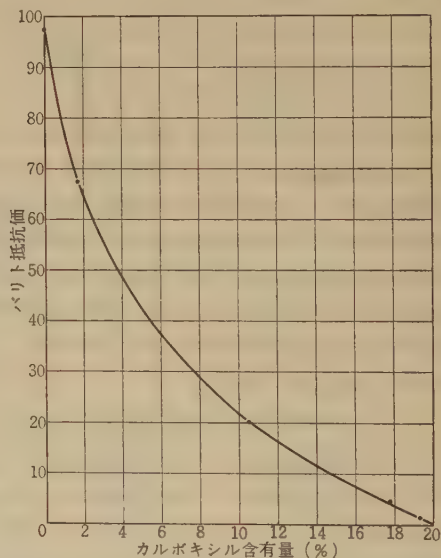
つぎに炭酸ガス生成量¹⁴⁾よりカルボキシシル含量を求めるための測定法は酸化繊維素試料 1~2 g を蒸留用丸底フラスコにとる。このフラスコには垂直冷却器および空気送入管をそなえる。塩酸蒸留によって生成した炭酸ガスは、数滴の塩酸を含むアニリン溶液層を通過させ、フルフラールを除き、さらに亜鉛および塩化カルシウムを入れた2個のU字管を通過させ、塩酸の痕跡および水分を除去した後、カリ球に吸収せしめる。蒸留中送入する空気はソーダ石灰管および水酸化カリウム2部と水3部とからなる水酸化カリウム溶液層を通過せしめて、炭酸ガスを除去した。蒸留用丸底フラスコには試料とともに12%-塩酸 100 cc を入れ、少時炭酸ガスを含まない空気を送入して全装置内の空気を置換した後手早く試料を丸底フラスコに投入し加熱した。液が沸騰し始めてから3~4時間蒸留した。蒸留終了後カリ球を秤量し増量より炭酸ガスの量を求めた。炭酸ガス量を4倍すればウロン酸量が求められる。これよりフルフラール法と同様にカルボキシシル含量を算出した。その結果は第3図のとおりである。

酢酸カルシウム法、炭酸ガス法、およびフルフラール法によって求めた酸化繊維素試料のカルボキシシル含量の結果を比較してみると第2表および第3図に示ようになった。

b) バリト抵抗値の測定

一般に変質繊維素は原繊維素にくらべてアルカリ溶液に対する溶解度が増加する。ゆえにアルカリ抽出物を定

量して、繊維素の変質度を知ることができる。過酸化窒素による酸化繊維素ではどの程度のアルカリ溶解性があるか、変質度の度合をみるためにバリト抵抗値を測定してみた。測定法はシュヴァルベおよびベッカー両氏¹⁵⁾の推奨するバリト水を用いる方法を採用した。試料 3 g に水酸化バリウム飽和冷溶液 200 cc を加え、逆流冷却器を付して正確に1時間加熱した後、直ちにガラスろ過器を用いて吸引ろ過し、順次熱水、1%冷塩酸、熱水を用いて十分に洗浄し 105°C で4時間乾燥し秤量した。結果は第4図のとおりである。バリト水で処理すると酸化繊維素は膨潤せる黄褐色塊状の生成物となった。変色度はカルボキシシル含有量に比例して大きくなるようである。これに塩酸処理を行なうと Ba⁺⁺ の除去とともにほとんど白色となり収縮した。これはカチオンと塩を形成するものと思われる。



第4図 カルボキシシル含有量とバリト抵抗値

c) 粘度の測定

さきに過酸化窒素による酸化繊維素のアルカリ溶解性を検討したが、アルカリ液中に浸漬すると著しい膨潤が起り、やがて溶解していく。溶解量はアルカリ濃度に関係し、一般に膨潤とはほぼ比例的関係をもっている。過酸化窒素酸化による酸化繊維素の溶解量はウロン酸を含むヘミ繊維素の多少によるものと考え得る。

酸化時間の異なる各種酸化繊維素を 10%-KOH 水溶液に溶解し繊維素濃度 0.2% および 0.8% 液となるよう調製した。これら希薄溶液の粘度を温度 30°C で求めた。粘度計はオストワルド粘度計を使用した。

つぎに8時間酸化繊維素の5%-KOH水溶液による抽出を行ない、この抽出液をpHを約6.5くらいに調整する量の酢酸を含むエタノール容中に注流すると白色あるいは少し黄色味を帯びた沈殿を得た。これを遠心分離器によって分離し、始め濃度85%くらいのアルコールで洗浄し、つぎに無水アルコール、さらにエーテルで順次洗浄後常温で減圧乾燥した。この5%抽出物の5%水溶液を調製し、溶液を加熱すると鎖長低下を起すかどうかを検べるために実験を行なった。最少限に暖めて5%水溶液を調製し、室温まで冷却して比粘度とpHを測定した。溶液を空気の下でガラス小びんに入れ、50°Cと100°Cに時間を変えて加熱し各時間の終りに比粘度とpHを測定した。60°C並びに100°Cにおける粘度下降を時間 T にたいして求めれば第5表のごとくである。これよりわかるように水溶液では鎖長低下は50°Cにおいてはほとんど認められないが、温度の上昇とともに増すのが認められる。60°Cで40時間加熱しても100°Cで3時間加熱した場合より低下の度合が小さいことは興味あることである。これより鎖長低下反応が60°Cでは問題にならなくとも、100°Cでは明らかに起ることが考えられる。また一方pHの変化もしたがって60°Cではほとんど変化しなくても100°Cでは徐々に酸性側に移行していくのがよくわかる。

第3表 酸化繊維素の水分含有率(%)
(真空中五酸化リン上で乾燥)

酸化時間 (hr.)	3	6	12	48	96
水分含有量(%)	6.7	7.9	8.5	5.2	5.4

第4表

酸化時間 (hr)	4	8	16	32	64	96
0.2% η_{sp}	0.0802	0.0540	0.0275	0.0098	0.0095	0.0084
0.8% η_{sp}	0.4530	0.1890	0.0880	0.0568	0.0380	0.0254

(ただし $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$)

第5表

時間 温度		0 hr	1	3	5	10	20	40
100°C	η_{sp} pH	4.3778 7.60		1.9058 5.32	1.8626 5.20	0.8347 5.17	0.7793 4.98	0.7432 5.02
60°C	η_{sp} pH	4.4499 7.60	4.5127 7.60	4.5008 7.23	4.6070 7.18	4.5119 7.10	4.5604 7.18	4.4601 6.70

また、つぎの実験結果により常温でも非常に薄い鉱酸によって鎖長低下が起ることが明らかである。5%-KOHで抽出した抽出液を等分に分け一つをpH約6になるように酢酸を含む4容のエタノール中に注ぎ、他方をpH約3.5になるように塩酸で酸性にしたアルコール中に注ぎ生成したおのおのを取り出し、前実験と同様に始め85%アルコールで洗浄し、以後無水アルコール、エチルエーテルで順次洗浄する。後、常温で減圧乾燥した。これらおのおのの0.5%水溶液を調製し、比粘度とpHを測定した。pH=6の抽出物による0.5%水溶液とpH=3.5の抽出物による0.5%水溶液の粘度はそれぞれ $\eta_{rel} = 1.2577$, $\eta_{rel} = 1.1374$ であった。またpHはそれぞれ5.8と3.6であった。pHの低い場合に低い粘度を示すことは鎖長低下が希薄鉱酸の接触により起ったことを示している。

3. 総 括

繊維素の第一級水酸基を優先的に酸化するといわれている過酸化窒素を酸化剤として用いれば工業的にポリウロン酸が得られはしないかとの実験に着手し、過酸化窒素を大量に得る方法装置を考察し、さらに酸化装置を工夫し、各種時間酸化物を調製した。生成した酸化物について分析し、その結果を検討してみた。

(1) 酢酸カルシウム法と炭酸ガス発生法で求めたカルボキシル含量は大略等しい値を示している。

(2) 酸化時間の延長とともにカルボキシル含量は増加し、96時間酸化物では20%をこえ理論量の26%に近い値となる。

(3) フルフラール法で得られたカルボキシル量は酸化時間16~64時間ではほぼ均一最高値を示している。あるいは、これが第一級水酸基酸化の最大ではないかと思われる。そして、その後もカルボキシル量は全体的に増加しているようであるが、これは第二級水酸基の酸化が行なわれ、2~3のCの結合が切れて開環が行なわれればフルフラールの収量は一定値以上に増加しないが、減少するという現象がみられるのではないかと考えられる。

(4) カルボキシル含量が0%より約15%程度までの酸化繊維素は肉眼的には原繊維と区別できないほどである。約15%以上のものは繊維状態を保持してはいるが、幾分硬化収縮し脆化している

ようにみられる。この現象はカルボキシル含量に比例して高まっていく。脆化は酸化による鎖長低下に原因すると思え得るが、硬化収縮の現象はカルボキシル基によるものと思う。カルボキシル基が多量に存在するために湿気にたいして異常に敏感であるらしい。しかし真空中五酸化リン上で乾燥した酸化繊維素にしてもなお 5~9% の水分を含有している (第3表)。

(5) 粘度測定および高いアルカリ溶解性等の結果よりみると、かなり低分子鎖長のものになっている。しかしこれはアルカリ処理において Jackson, Hudson, Davidson 氏らの考えるようにジアルデヒド基が生成するための鎖長低下とも考えられる。

本研究を行なうにあたり御指導を戴いた工藤教授に感謝する。

引用文献

- 1) E.C. Yackeland W.O. Kenyon: *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 121 (1942).
- 2) C.C. Unruh and W.O. Kenyon: *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 127 (1942).
- 3) E.W. Taylor, W.F. Fowler, Jr., P.A. McGee, and W.O. Kenyon: *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 342 (1947).
- 4) P.A. McGee, W.F. Fowler, Jr., and W.O. Kenyon: *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 347 (1947).
- 5) C.C. Unruh, P.A. McGee, W.F. Fowler, Jr., and W.O. Kenyon: *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 349 (1947).
- 6) P.A. McGee, W.F. Fowler, Jr., E.W. Taylor, C.C. Unruh, and W.O. Kenyon: *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 355 (1947).
- 7) P.A. McGee, W.F. Fowler, Jr., C.C. Unruh, and W.O. Kenyon: *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2700 (1948).
- 8) 千谷利三: 無機化学, 中巻, 576~580.
- 9) Georg Jayme und Karlheinz: Neuschäffer, *Das Papier.*, 143, 4 (1955).
- 10) C. Doree: *The methods of Cellulose Chemistry*, p. 5.
- 11) M. Lüdtke: *Papierfabrikant.*, 32, 528 (1934).
- 12) G.F. Davidson, T.P. Nevell: *J. Textile Inst.*, 102 (1948).
- 13) 友田, 工藤, 玉置: 炭水化物実験法, p. 180.
- 14) C. Doree: *The Methods of Cellulose Chemistry*, p. 371.
- 15) C.G. Schwalbe and E. Becker: *J. prakt. Chem.*, 100, 19 (1920); *Zellstoff u. Papier*, 1, 100 (1921).

ポリオキシ化合物の金属化合物について (第2報)

紫外線吸収スペクトルについて

(1959 年 10 月 15 日受理理)

玉 置 弥 栄*

Research on Compounds of Metals and Poly Oxy Organic Compounds (2). On the Ultra-Violet Adsorption Spectrum.

By Yasaka TAMAKI

(1) In alkaline solution, saccharides show adsorption spectrum near $220\sim 240\text{ m}\mu$, as in the case of ketose. This is due not to the free carbonyl group, but to the alcoholic hydroxyl group.

(2) By existence of the carbonate, transmittance of the saccharide solution of over 100%, as compared to same concentration of carbonate solution, at $220\sim 230\text{ m}\mu$, was indicated. This is also due to the alcoholic hydroxyl group.

(3) Quantitative analysis of glycerine is possible by ultra-violet ($217\sim 219\text{ m}\mu$) adsorption method in alkaline (0.05~0.1 M) solution, if disturbances are removed.

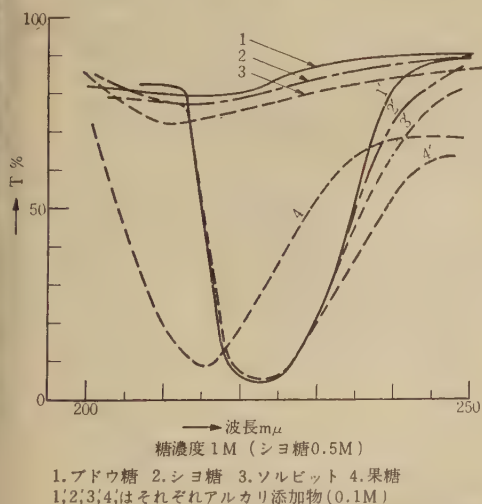
1. 緒 言

単糖類中アルドースは紫外部に吸収は少ないが³, ケトースは $220\sim 240\text{ m}\mu$ 附近に強い吸収がある。でん粉, ブドウ糖などもアルカリ性になるとこの附近に吸収を生ずる。これは糖がアルカリ性のため, μ 型に変化して生じた遊離カルボニル基の吸収であると考えられたことも

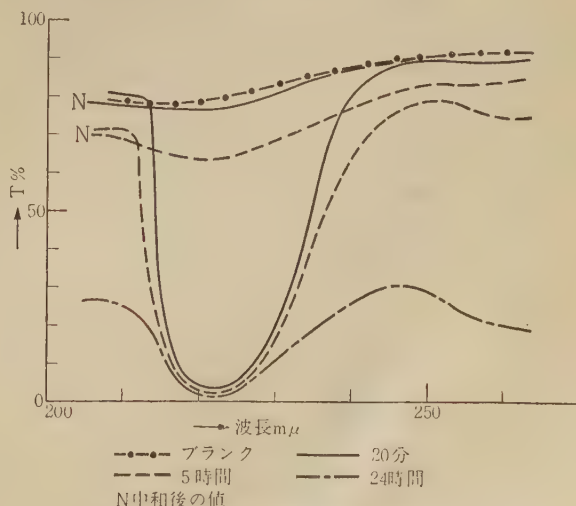
あるが, カルボニル化合物は必ずしもこの吸収を示さない¹⁾。この吸収の状態をしらべる目的で実験を行なった。

2. 実験並びに結果 (その1)

水酸化ナトリウム 0.1 M を含有するブドウ糖 1 M 溶液の調製後 20 分の紫外部吸収スペクトルは第 1 図 (ブ



第 1 図



第 2 図

* 理工学部工業化学科

1) 鈴木晴男: 日本化学会 12 年会, No. 2008 (1959).

ドウ糖) のようになった。これはアルカリの中和によりほとんど元にもどったが、5時間、24時間放置したものは、吸収帯の幅は広く、谷も深くなり、中和後も完全に元にもどらなかった(第2図N)。

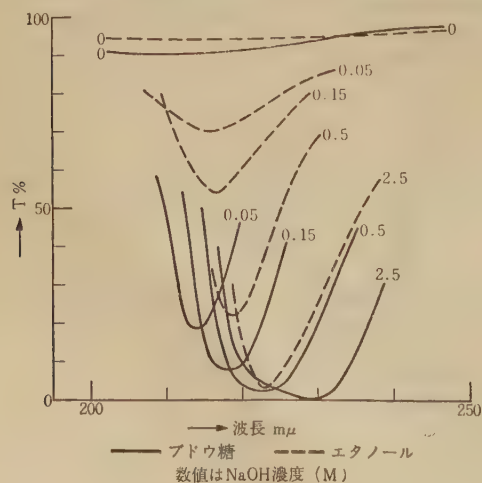
第1表 糖溶液の吸収スペクトル

吸収波長 $m\mu$, 透過率 $T(\%)$

水酸化ナトリウム	224×	4~5×
水酸化カリウム	224×	3~4×
水酸化バリウム	225×	2×
水酸化カルシウム	218×	10, 9, 6
水酸化アンモニウム	216, 215, 215	5, 12, 13

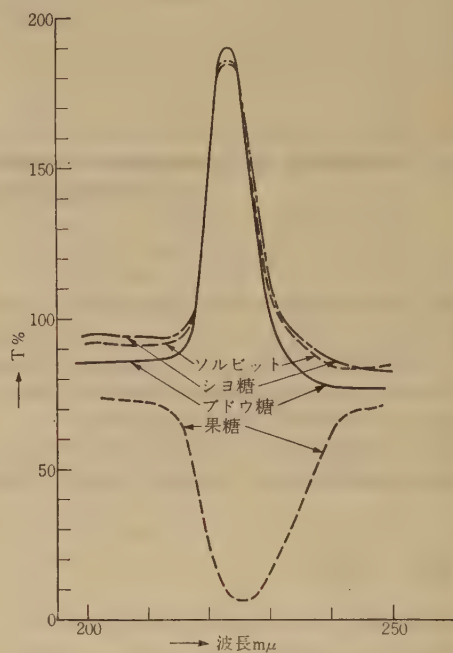
値はブドウ糖, ソルビット, ショ糖の順で×印は三者ほとんど一致したものである。

つぎにショ糖 0.5 M, 果糖 1 M, またはソルビット 1 M を含む調製後 20 分の吸収スペクトルは第1図に示したとおりで、また 0.1 M 水酸化バリウム, 水酸化アンモニウム, 水酸化カリウム, 飽和水酸化カルシウムを含む場合の吸収波長と透過率は第1表のとおりとなり、いずれも吸収波型は同じような形を示し、アルカリが強くなるにしたがって谷は深く、また長波長側に移動した。測定はすべて同一濃度の添加物の溶液の透過率を 100% とした。紫外部の吸収はカルボニル基を持たないソルビット, ショ糖にも現われ、水酸基に由来するものである。つぎにエタノール 0.75 M 溶液と、ブドウ糖 0.15 M (水酸基濃度が 0.75 M) 溶液について、アルカリ濃度を変えて実験を行なったところ第3図のようになり、アルカリが濃くなるにしたがい、谷は深く、長波長側にずれた。この吸収はエタノールにも認められ、糖類

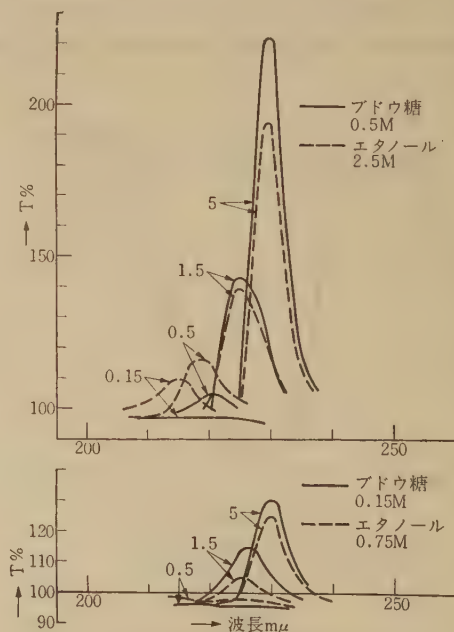


第3図

のアルカリ性で現われる紫外部の吸収は、遊離カルボニル基によるものでなく、アルコール性水酸基に由来することが認められた。



第4図



図中の数値はNaOH濃度(M)を示す

第5図

つぎに前と同様にして 0.5 M の炭酸ナトリウムの影響を検したところ、第4図に示すように果糖を除き 220~230 m μ 附近に透過率 100% 以上を示すところが生じた。炭酸カリウムも波長、波形はほとんど同じであった。これも水酸基に由来するものであるか否かを検するために、ブドウ糖とエタノールについて実験したところ、吸収は第5図のようになり、いずれもアルコール性水酸基により、炭酸塩の吸収が弱められたことが分った。炭酸塩、糖類が少量な場合はこの山が消失した。塩化ナトリウム、塩化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、塩化カルシウム等中性塩による影響はあまり認められなかった。

3. 実験並びに結果 (その 2, グリセリンの定量について)

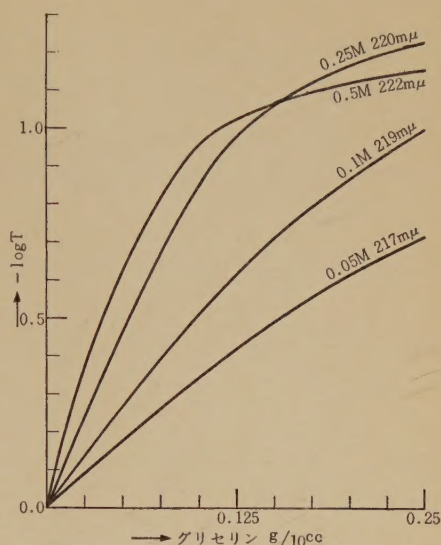
アルカリ性による、糖、アルコールに生ずる紫外部の吸収により、比較的定量の困難なグリセリンの定量が可能であるか否かを知る目的で実験を行なった。第2表に示すようにグリセリン溶液の吸収の谷はアルカリ並びにグリセリンの濃度の増大にともない長波長側にずれた。表中、ブランクの項はアルカリ溶液の透過率 10% 以下の範囲を示した。0.25~0.5 M においては、212~219~229 m μ で 5% 以下で迷光の影響を受けやすく、また吸収波長のずれが相当あって適当でないことが分った。

第2表 グリセリン溶液の吸収スペクトル

グリセリン濃度 g/40cc	~0.01	0.3	0.5	1.0	2.0	ブランク
アルカリ濃度 M						
0.5	222	222	223	225	227	221~229
0.25	220	220.5	221	223	223	212~219
0.1	219.5	219.5	219.5	220	222	212~213
0.05	217	217	217	218	219	213

ただし数値は吸収最大部の波長 m μ

吸光度 ($-\log T$) とグリセリン濃度との関係は第6図のようになり、水酸化ナトリウム 0.1 M、(波長 219



第 6 図

m μ), 0.05 M (217 m μ) の場合、10 cc 中グリセリン 0.1 g 以下で Beer の法則が成立し、検量曲線を使用すれば 0.2 g でも定量できることが分った、0.01 g 以下の場合には再現性が少なかった。

4. 要約並びに考察

糖類はアルカリ性で紫外部に吸収が現われ、炭酸アルカリ性で、炭酸アルカリに比して透過率の大なるところが現われた。これはアルコール性水酸基に由来し、カルボニル基に関係がない。

以上のうすい溶液の場合、カルシウムサッカレートのような化合物ができていのか否かは明らかでない。

アルカリ性で現われる紫外部の吸収を利用して、従来定量の困難であったグリセリンの定量が可能である。醗酵製品は比色を妨害するアルコール類、アルデヒド、糖類を含むが、これが除去できれば本法が適用できる。これらの除去法についてはつぎの機会に譲る。

昭和 35 年 2 月 25 日 印刷

昭和 35 年 2 月 29 日 発行

発行者

日本大学工学研究所
東京都千代田区神田駿河台 1 丁目 8 番地
電話東京 (291) 7711—7719

Published by: The Research Institute of
Technology, Nihon University.
Address: No. 8, 1-Chome, Surugadai,
Kanda, Chiyoda-ku, Tokyo.

印刷所

株式会社 国際文献印刷社
東京都新宿区山吹町 184 番地

印刷者

笠井康頼
東京都新宿区山吹町 184 番地

(非 売 品)

